РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Б. П. Константинова

На правах рукописи

Титов Анатолий Владимирович

УДК 539.1

Обобщенный релятивистский эффективный потенциал и восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекулах

01.04.02 – теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2002 г.

Оглавление

Введение

Эксперименты по поиску эффектов несохранения пространственной четности (P) и временно́й инвариантности (T) имеют фундаментальное значение для современной теоретической физики. Хорошо известно, что эти эффекты до пяти порядков величины усилены в полярных двухатомных молекулах, содержащих тяжелые атомы [1–3], из-за сильного внутримолекулярного поля (по сравнению с полями, достижимыми за счет внешних источников), поэтому такие молекулы являются весьма привлекательными объектами для исследований. Эксперименты по поиску P,T-нечетных эффектов уже проводились на молекулах TlF и YbF [4, 5], и новое поколение таких экспериментов сейчас подготавливается на молекулах PbO [6, 7] YbF и HgH. В частности, в планируемых экспериментах на метастабильном состоянии молекулы PbO ожидается улучшение современных ограничений на P,T-нечетные константы до четырех порядков, благодаря уникальному сочетанию свойств данной молекулы (к 2002 г. на электрический дипольный момент (ЭДМ) электрона в работе [8] получено ограничение $|d_e| \leq 1.6{\times}10^{-27} e\,$см). При такой чувствительности даже совместимый с нулем результат будет иметь принципиальное значение для понимания природы нарушения временной инвариантности, особенно в связи с предсказаниями суперсимметричных расширений стандартной модели электрослабых взаимодействий; т.е. на повестке дня — поиск "новой физики" за пределами стандартной модели.

Эти эксперименты поставили задачу выполнения релятивистского расчета таких свойств молекул с тяжелыми атомами, которые не могут быть определены экспериментальным путем. Расчеты необходимы как для интерпретации результатов уже выполненных экспериментов по поиску P,T-нечетных эффектов в данных молекулах, так и для оптимального планирования новых таких экспериментов. Релятивистские эффекты дают ключевой вклад в исследуемые свойства, учет же корреляций валентных и остовных электронов приводит к изменению результатов расчета P,T-нечетных эффектов в молекуле TlF [9] на 20%, постоянных сверхтонкого и P,T-нечетных взаимодействий в молекулах YbF и BaF — на 50% [10–12], а в молекуле PbO при учете корреляций с остовными электронами меняется даже порядок этих величин [13]. Поэтому прецизионный расчет свойств для таких молекул является необходимостью.

Фундаментальной научной проблемой также является исследование свойств недавно синтезированных группой Ю. Ц. Оганесяна [14, 15] относительно долгоживущих изотопов сверхтяжелых элементов из "острова стабильности" (с зарядом ядра Z от 108 до 118) и их соединений. Их времена жизни уже достигают нескольких минут и ожидается, что ядра вблизи вершины "острова стабильности" будут существовать несколько лет. Свойства этих элементов очень трудно изучать экспериментально из-за крайне малого количества вещества, доступного для исследований (как правило, это единичные атомы). Поэтому прецизионные расчеты соединений сверхтяжелых элементов необходимы для правильного понимания их физики и химии, так как уже известно, что они существенно отличаются от более легких аналогов по валентной структуре [16]. Сейчас стоит вопрос об измерении масс найденных элементов, а для проведения соответствующего эксперимента требуются данные по вероятности образования, в частности, гидрида экартути (e112H). В настоящее время наиболее надежно идентификация сверхтяжелых элементов может быть проведена по их химическим свойствам, следовательно, требуются расчеты их димеров (например, $e112_2$) для изучения их свойств в сравнении с соответствующими валентными аналогами (Hg_2). Уникальность свойств сверхтяжелых элементов, в свою очередь, может быть в перспективе использована для научных исследований — для изучения свойств и структуры ядерной материи, а также для проверки современной теории фундаментальных взаимодействий и симметрий.

Экспериментальное изучение спектроскопических и других свойств актинидов также существенно затруднено их радиоактивным распадом и радиоактивными излучениями, которые вызывают химические изменения в исследуемых системах. Из-за нетривиальных валентных форм (обусловленных переменной валентностью в широком диапазоне) и особой важности релятивистских эффектов многие свойства соединений лантанидов и актинидов являются уникальными, в связи с чем они представляют огромный интерес как для научных исследований, так и для развития новых технологий и разработки новых материалов [17–19]. Важнейшие практические проблемы — это хранение и утилизация радиоактивных отходов и отработанного топлива, загрязнение окружающей среды радиоактивными отходами, а большинство из делящихся радиоактивных элементов являются актинидами. Несмотря на высокую актуальность прецизионных расчетов соединений актинидов, современный уровень точности расчета в целом нельзя считать удовлетворительным, что объясняется чрезвычайно высокими требованиями к вычислительным ресурсам и к эффективности методов расчета и пакетов программ, предъявляемыми из-за сложности их электронной структуры. Соединения лантанидов и актинидов — наиболее трудные объекты для расчетов их электронной структуры в силу следующих обстоятельств:

- необходимо учитывать не только релятивистское взаимодействие электронов с ядром, но и двухэлектронное брейтовское взаимодействие, а для ряда свойств (сверхтонкая структура и др.) и другие квантово-электродинамические (КЭД) поправки;

- наличие локализованной в остове, но открытой f-оболочки приводит к сильным возмущениям в остове при возбуждении f-электронов, что имеет место уже в случае низколежащих атомных состояний и при формировании химической связи, а значит в прецизионном расчете необходимо коррелировать большое число остовных электронов и использовать большие атомные базисы;

- близость низколежащих уровней (и их сильное взаимодействие) в соединениях лантанидов и актинидов по сравнению с соединениями s- и p-элементов обусловлена наличием большого числа электронов с близкими и небольшими (“валентными”) энергиями, поэтому требуется более высокий уровень учета корреляций для надежной идентификации их спектров и эквивалентной точности расчета спектроскопических и других свойств.

Таким образом, все вышеприведенные фундаментальные научные проблемы физики объединяются необходимостью расчетов соединений тяжелых элементов со столь высоким уровнем учета релятивистских эффектов и электронных корреляций, как несколько сотен обратных сантиметров для энергий возбуждения, диссоциации и сопоставимой точности для других свойств. Такие расчеты необходимы для правильного понимания их физики, механизмов физико-химических процессов, тем более — для предсказания и изучения новых свойств.

Хорошо известно, что гамильтонианы Дирака-Кулона (ДК) и Дирака-Кулона-Брейта (ДКБ) обеспечивают, в принципе, очень высокую точность расчета физико-химических свойств тяжелых атомов и молекул, содержащих такие атомы. К настоящему моменту разработано большое число различных теоретических приближений и компьютерных программ, в которых реализованы варианты методов расчета электронной структуры атомов и молекул с гамильтонианами ДК и ДКБ (см. раздел 1.2 и недавние обзоры и книги по различным направлениям релятивистской теории атомов и молекул [16, 20–26]).

Однако, эти методы не самым активным образом применяются к молекулярным расчетам соединений тяжелых элементов из-за их трудоемкости. Это обусловлено как большим числом остовных электронов у тяжелых элементов, так и особенностями релятивистских гамильтонианов ДК и ДКБ [22, 27, 28] по сравнению с нерелятивистским гамильтонианом Шредингера. Четырехкомпонентные полноэлектронные расчеты, как правило, выполнялись для атомов, двухатомных молекул и молекул, имеющих высокую пространственную симметрию (например, D_{2h}) [29–36, 16, 37]. Маловероятно, что такие расчеты будут очень интенсивно выполняться и в ближайшем будущем.

Подавляющее большинство расчетов электронной структуры молекул с тяжелыми атомами выполнено в приближении замороженного остова [38]. Замороженные остовные состояния могут быть довольно легко исключены из явного рассмотрения в расчете, однако прямая реализация данного приближения не приводит к заметному уменьшению вычислительных издержек при вычислении двухэлектронных интегралов и их трансформации. В молекулярных расчетах обычно используются функции гауссова типа, которые позволяют для нелинейных молекул во много раз сократить время вычисления двухэлектронных интегралов по сравнению, например, с расчетами на слэтеровском или численном базисных наборах. Однако число гауссиан не может быть заметно уменьшено при использовании приближения замороженного остова по сравнению с полноэлектронным расчетом, если сохраняется радиальная узловая структура используемых валентных орбиталей (спиноров). (Отметим, однако, что для двухатомных молекул существуют достаточно эффективные методы расчета с численными базисами, основанные на использовании эллиптических координат или техники "двухцентрового переразложения" [39]. Все же при корреляционном расчете спектроскопических и многих других "валентных" свойств, которые определяются главным образом электронной плотностью в валентной области, использование гауссовых функций для двухатомных систем, как правило, оказывается не менее эффективным.) Число двухэлектронных интегралов растет как n^4, где n — число базисных функций, и это число в современных одноконфигурационных расчетах молекул с очень тяжелыми атомами достигает величины 10^{10}, как, например, в расчетах высокосимметричной молекулы UF_6 [30] методами Дирака-Хартри-Фока (ДХФ) и Дирака-Хартри-Фока-Брейта (ДХФБ).

В релятивистских расчетах возникают существенные усложнения по сравнению с аналогичными нерелятивистскими расчетами многоэлектронных систем в связи с использованием четырехкомпонентных спиноров. Более того, чтобы избежать проблему "вариационного коллапса" при решении уравнений ДХФ и ДХФБ, для базисных функций на малые ("нижние") компоненты биспиноров как правило используются дополнительные условия "кинетического баланса" (см. раздел 1.2), которые также приводят к увеличению базиса. Рост размера базиса тем более усугубляется в релятивистских корреляционных расчетах с гамильтонианами ДК и ДКБ из-за необходимости включения в расчет базисных функций, описывающих электронную корреляцию.

Метод релятивистского эффективного потенциала остова (релятивистского ЭПО, РЭПО) или релятивистского псевдопотенциала (релятивистского ПП, РПП) является приближением к методу ДК, в основе которого лежит концепция замороженного остова. Он был успешно применен к многочисленным расчетам спектроскопических и других физико-химических свойств молекул с тяжелыми атомами. Это обусловлено рядом достоинств метода РЭПО: только валентные химически активные электроны явно включены в расчет, причем радиальные узлы больших компонент исходных четырехкомпонентных спиноров обычно сглаживаются в остовной области, а малые компоненты исключаются (в явной форме) из расчетов с РЭПО. Таким образом, число одноэлектронных базисных функций может быть минимизировано, а значит время расчета двухэлектронных интегралов и дисковая память, требуемая для их хранения, могут быть кардинально сокращены. Этот метод позволяет использовать хорошо развитую технику нерелятивистского расчета, а релятивистские эффекты, в том числе и спин-орбитальное взаимодействие, учитываются в нем посредством некоторых нелокальных или радиально-локальных потенциалов (см. главу 1). В рамках метода РЭПО удалось избежать бóльшей части усложнений, обусловленных использованием гамильтониана ДК(Б).

Первые работы Гельмана [40, 41] и Гомбаса [42, 43], посвященные методу нерелятивистского псевдопотенциала (ПП), были опубликованы в 1935 году, а приближение замороженного остова предложено в работе Фока, Веселова и Петрашень [38] в 1940 году. В дальнейшем много идей в рамках теории ПП было предложено и реализовано для исследования молекул (см., например, обзоры [44, 45]), твердых тел (см. [46–50]) и ядерной материи (см. [51] и ссылки). Тем не менее, развитие вариантов метода эффективного потенциала (псевдопотенциала и модельного потенциала) не только не завершилось к настоящему времени, но и очень активно осуществляется в последнее десятилетие.

Варианты метода (Р)ЭПО для “согласованных по форме” (СФ) (или “сохраняющих норму”) псевдоорбиталей наиболее часто используются в современных расчетах молекул с тяжелыми элементами. В этих вариантах (Р)ЭПО псевдоорбитали, безузловые в остовах тяжелых элементов, генерируются посредством сглаживания атомных валентных орбиталей с разными угловыми моментами (l) только в остовной области, при этом условия нормировки орбиталей сохраняются (в релятивистском случае сглаживаются только большие компоненты атомных биспиноров)[1]. Компоненты потенциалов $V_l(r)$ могут быть, в частности, построены для безузловых псевдоорбиталей посредством обращения (инверсии) атомных уравнений Хартри-Фока (ХФ) [52], и поэтому такие ЭПО (ПП) еще называются "безузловыми".

Сильная зависимость компонент потенциалов от значения углового момента при использовании сглаженных в остове псевдоорбиталей была отмечена в пионерской работе Филлипса и Клейнмана [53], а радиально-локальный оператор ПП с угловыми проекторами был впервые введен Абаренковым и Хейне [54, 55] для одноэлектронных модельных потенциалов и использован ими же для расчета электронной структуры твердых тел.

Основные идеи этих эффективных потенциалов были успешно развиты в работах ряда групп с целью повышения точности, в частности, за счет увеличения валентного пространства электронов и модификации способа сглаживания орбиталей. Дюран и Бартела предложили нерелятивистский вариант согласованного по форме ЭПО (СФ ЭПО) в 1975 г. [56], но более популярные в настоящее время схемы сглаживания орбиталей были предложены в 1979 г. в работах Христиансена, Ли и Питцера [57], а также Хамана, Шлютера и Чанга [58]. Релятивистский ЭПО был предложен Ли, Эрмлером и Питцером в работе [59] в 1977 г. В 1978 г. Эрмлер, Ли, Питцер и Винтер в работе [60] представили оператор РЭПО в виде усредненного по спину эффективного релятивистского потенциала (УРЭП), а в 1979 г. Хафнер и Шварц [61] представили оператор РЭПО с помощью унитарного поворота в виде суммы УРЭП и эффективного спин-орбитального потенциала (ЭСОП). Такое представление РЭПО активно используется в современных молекулярных расчетах на спин-орбитальном базисе, в которых спин-орбитальное взаимодействие обычно учитывается только на конечной стадии расчета с целью минимизации вычислений.

Ряд схем сглаживания орбиталей в остове предложен к настоящему моменту для построения радиально-локальных эффективных потенциалов. В частности, широко используются "фитированные по энер-

[1] В дальнейшем мы будем использовать термины "орбитали" и "псевдоорбитали" для обозначения также релятивистских биспиноров и псевдоспиноров соответственно

гии” ПП (ФЭПП) штуттгартской группы (последние варианты называются “согласованными по энергии” ПП (СЭПП)) [62–65], в которых параметры потенциалов подгоняются чтобы воспроизвести валентные энергии — полные энергии низколежащих состояний атома за вычетом энергии остова. Однако, в многочисленных расчетах показано, что штуттгартские ПП обеспечивают в целом тот же самый уровень точности расчетов, что и другие безузловые ПП, если одинаковое число остовных электронов описывается посредством этих потенциалов.

В серии работ (см. [62, 66–72] и ссылки) было предложено использовать в расчетах полуэмпирические поправки на дипольную (а затем и на квадрупольную) поляризацию атомного остова, обусловленную кулоновским взаимодействием с валентными электронами. Этот метод получил название поляризационного потенциала остова. Он позволил существенно упростить расчет во многих случаях, однако использовать его надо с осторожностью, особенно в комбинации с РЭПО, построенными для небольшого валентного пространства электронов (“валентными РЭПО”), поскольку такая комбинация позволяет корректно учесть только часть комплексного “поляризационно-релаксационного” эффекта от взаимодействия остовных и валентных электронов, в то время как валентные ЭПО не позволяют достигать высокой точности расчета из-за ошибок, обусловленных сглаживанием спиноров.

Проиллюстрируем это на простом примере. Рассмотрим атом с двумя валентными электронами (например, Mg или Ca). Эти электроны, очевидно, будут коррелировать таким образом, что они будут динамически локализованы с противоположных по отношению к ядру сторон. Это значит, что уже для такой простой системы существенная часть поляризации остова описывается квадратичными поляризационными потенциалами, а не только дипольной поляризацией. При равновесных межъядерных расстояниях статическое электрическое поле на ядрах в молекуле равно нулю, поэтому дипольная (и квадрупольная) поляризация едва ли может корректно воспроизвести даже “прямые” поляризационные эффекты в случае нескольких валентных электронов.

Отметим для полноты, что в расчетах молекул используются и варианты (Р)ЭПО с конечномерными (“сепарабельными”) нелокальными операторами, (т.е. имеющими конечномерную область значений).

В частности, один из первых сепарабельных вариантов ЭПО — псевдопотенциал Фудзинаги [44, 73–77] — сохраняет узловую структуру исходных орбиталей и поэтому он менее экономичен с вычислительной точки зрения чем радиально-локальные ЭПО. Тем не менее, псевдопотенциал Фудзинаги может быть очень эффективно использован в комбинации с радиально-локальными РЭПО для "замораживания" (внешних остовных) псевдоспиноров. Такая комбинация обсуждается в разделе 3.3. В последнее десятилетие развиты и активно используются в многоатомных задачах молекулярной динамики Кара-Парринелло (см., например [78–80]) варианты сепарабельных псевдопотенциалов со сглаженными в остовах орбиталями, более подробно они обсуждаются в главе 1. (Последние были первоначально использованы в качестве более экономичной аппроксимации полулокальных сохраняющих норму псевдопотенциалов для исследования электронной структуры твердых тел и молекулярной динамики).

Очевидно, что явное включение внешних остовных электронов в корреляционный расчет молекулы должно приводить к улучшению точности расчета и расширению области применимости РЭПО. Однако в рамках радиально-локальных вариантов РЭПО попытки увеличить пространство явно включенных в РЭПО расчет внешних остовных и валентных (ВОВ) электронов более некоторого предела не приводили к улучшению точности, которая, как правило, достигала насыщения на уровне 1000–3000 см$^{-1}$ для энергий возбуждения и диссоциации, сопоставимые результаты получались и для других свойств. Это, в частности, показано в нерелятивистских [81, 82] и в релятивистских [83–90] расчетах нашей группы. Таким образом, очевидно, что не только схема сглаживания орбиталей и число ВОВ электронов определяют точность расчетов с РЭПО.

Такая точность не всегда является достаточной для приложений. Надежность полулокальных РЭПО невысока при глубокой перестройке электронной структуры молекулы (при малых равновесных расстояниях, при переходах с возбуждением остовных электронов и т.д.), а также при высокой плотности низколежащих электронных состояний (в частности, в расчетах соединений переходных элементов, лантанидов и актинидов). Более того, прямой расчет таких свойств, как градиент электронной плотности на (тяжелом) ядре, сверхтонкая структура и матричные элементы других сингулярных на ядрах операторов (например, эффектов несохранения четности) невозможен, что является результатом сглаживания орбиталей в остовах тяжелых элементов.

Вышесказанное означает, что проблема построения оптимальных РЭПО, минимизирующих вычислительные издержки в расчетах многообразия физико-химических свойств молекул с тяжелыми атомами, не может считаться вполне решенной. Один из принципиальных вопросов касается оптимальной формы оператора РЭПО, который наиболее естественным образом возникает в связи с решением проблемы повышения точности "согласованных по форме" вариантов РЭПО.

Для преодоления вышеупомянутых недостатков вариантов ЭПО со сглаженными псевдоорбиталями, нами было предложено обобщение СФ ЭПО как в нерелятивистском [81, 82], так и в релятивистском (см. [85, 86] и ссылки) случаях. В отличие от других типов ЭПО, в которых пространство электронов делится на валентное (или расширенное валентное) и остовное (учитываемое посредством ЭПО), в нашем варианте используется идея разделения физического пространства тяжелого атома на три области: явно исключаемую из расчета внутреннюю остовную (ИО), включаемую в расчет внешнюю остовную (ВО) и валентную (В), которые по-разному описываются в эффективном гамильтониане тяжелого атома с оператором обобщенного ЭПО (ОЭПО). Этот метод подробно представлен в последующих главах и в наших работах, здесь же только заметим, что он позволяет достичь практически любой заданной точности при минимальных вычислительных затратах, если подпространства ИО, ВО и В выбраны правильно. Недостатки как вариантов РЭПО со сглаженными в остовах спинорами, так и псевдопотенциалов Фудзинаги успешно преодолеваются в рамках обобщенного РЭПО (ОРЭПО) и процедур восстановления, описанных ниже. Многочисленные атомные (и в последнее время молекулярные) расчеты продемонстрировали, что точность метода ОРЭПО уже приблизительно на порядок выше точности стандартных вариантов РЭПО в случае одинакового числа электронов, явно включенных в расчет с исследуемыми вариантами РЭПО, если только самые внешние остовные оболочки включены в расчет явным образом.

В частности, нами было показано, что широко распространенное представление о необходимости генерирования СФ (Р)ЭПО только для безузловых псевдоспиноров (чтобы избежать сингулярностей при инверсии уравнений ХФ) не является обязательным, и самые внешние остовные псевдоспиноры (безузловые) вместе с узловыми валентными псевдоспинорами включены в схему генерации обобщенного (Р)ЭПО.

Было продемонстрировано, что разность между ВО и В компонентами эффективных потенциалов с одинаковыми угловыми (l) (и полными (j) в случае РЭПО) одноэлектронными моментами должна быть учтена для того, чтобы выполнить прецизионный расчет с (Р)ЭПО. Были предложены "обобщенные" операторы ЭПО и РЭПО, в которых к стандартному полулокальному оператору были добавлены нелокальные члены с проекторами на ВО псевдоспиноры в виде "сепарабельной поправки". Эти члены наиболее важны для прецизионного воспроизведения взаимодействий с валентными электронами [83, 84]. Вариант ОРЭПО с сепарабельной поправкой был применен нами к многочисленным расчетам атомов методом самосогласованного поля (ССП), к корреляционным расчетам Hg, Tl, Pb и к расчету спектроскопических свойств низколежащих состояний гидридов этих элементов. Как показали расчеты, данная поправка позволяет повысить точность воспроизведения матричных элементов валентного атомного гамильтониана на порядок величины, если ВО электроны явно включены в расчет.

Отметим, что схема вычисления параметров оператора ОРЭПО (или схема сглаживания спиноров) может отличаться от той, что была использована в наших работах [81–84]. В частности, воспроизведение энергий перехода для группы низколежащих состояний (по типу схемы построения РПП штуттгартской группы) может быть также использовано, хотя такая процедура может оказаться слишком трудоемкой на практике [91].

Дополнительные ("самосогласованные") члены, корректирующие взаимодействие электронов из внешних d, f-оболочек с исключенными из расчета ИО электронами, были нами добавлены к оператору (О)РЭПО в работах [85, 92] для наиболее экономичного (но прецизионного) описания переходных металлов, лантанидов и актинидов. Была также предложена поправка к (О)РЭПО “на расщепление в термы” — для точного воспроизведения взаимодействий между самими d, f-электронами (см. [85, 86]), когда эти оболочки описываются безузловыми ВО псевдоспинорами. В данных поправках учитывается относительно малая релаксация d- и f-оболочек рассматриваемых элементов при образовании химической связи и их возбуждении в низколежащие электронные состояния. Как показано в главе 4, эти поправки позволяют на 1–2 порядка поднять точность расчета систем, содержащих переходные металлы, лантаниды и актиниды по сравнению с известными вариантами РЭПО подчас при меньшем пространстве явно учитываемых электронов и, соответственно, при меньших вычислительных издержках.

При вычислении матричных элементов операторов, сингулярных во внутренней остовной области какого-либо тяжелого атома в молекуле — “остовных свойств”, таких как сверхтонкая структура и эффекты несохранения P,T-четности, необходимо использовать четырехкомпонентные молекулярные спиноры, имеющие правильную узловую структуру в рассматриваемом остове, ортогональные между собой и к (замороженным) остовным спинорам. Таким образом, перед вычислением средних значений таких физических величин должна быть восстановлена “исходная” форма валентных и внешних остовных четырехкомпонентных молекулярных спиноров во внутренней остовной области данного атома после двухкомпонентного РЭПО расчета молекулы со сглаженными ВОВ псевдоспинорами. Метод невариационного одноцентрового восстановления (НОЦВ) был ранее предложен нами [93] и использован в цикле работ [9–12, 94, 95] для расчета эффектов несохранения пространственной и временно́й четности в молекулах PbF, HgF, YbF, BaF, TlF и PbO, а также для вычисления постоянных сверхтонкой структуры в молекулах PbF, HgF, YbF, BaF и PbO.

Эти “двухшаговые” расчеты (сначала — ОРЭПО расчет молекулы, а затем восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов) были необходимы для интерпретации экспериментальных результатов уже выполненных фундаментальных экспериментов по поиску эффектов несохранения P,T-четности в данных молекулах, а также для планирования новых таких экспериментов.

Более прецизионная “вариационная” техника одноцентрового восстановления электронной структуры в остове тяжелого элемента после РЭПО расчета молекулы была предложена нами в работе [96], и в настоящее время она находится в стадии развития.

Первые двухшаговые расчеты молекул PbF и HgF были выполнены нами в приближении ССП. В первом расчете молекулы YbF [10] корреляционные эффекты были учтены только в валентной области, а в последующих ОРЭПО/НОЦВ расчетах молекул BaF и YbF [9, 11, 12] были учтены корреляции и остовных электронов в рамках метода эффективных операторов (ЭО). В последней же серии наших расчетов эффектов несохранения P,T-четности (в молекулах TlF [9], YbF и PbO) корреляции с остовными электронами учитываются методом релятивистских связанных кластеров (РСК) (см. разделы 1.6 и 5.3 для деталей по этим корреляционным методам и расчетам). Наши двухшаговые расчеты PbF (1986 г.) и HgF (1991 г.) были первыми надежными релятивистскими расчетами P,T-нечетных свойств и постоянных тонкой структуры в молекулах с тяжелыми атомами. Последние же расчеты нашей группы выполнены на самом высоком уровне современной точности — $5 \div 10$ % для параметров P,T-нечетных спин-вращательных гамильтонианов BaF, YbF и для P,T-нечетных свойств молекулы TlF, что значительно лучше всех аналогичных результатов, полученных зарубежными группами.

Таким образом, как метод ОРЭПО, так и техника НОЦВ уже неоднократно подтвердили свою высокую эффективность в расчетах различных свойств молекул с тяжелыми атомами. И все же мы ожидаем дальнейшего качественного улучшения точности таких расчетов при реализации двухшагового метода расчета корреляционной структуры с использованием *вариационного корреляционного* одноцентрового восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов исследуемой молекулы после расчета электронной структуры в валентной области данной молекулы с помощью “коррелированных” вариантов ОРЭПО. Перспективность этого подхода подтверждается в наших последних расчетах молекул BaF, YbF, TlF и PbO [9, 11–13], и данная концепция активно развивается нашей группой в последние годы.

* * *

Несколько слов о структуре данной работы. Глава 1 дает краткий обзор современных теоретических методов расчета электронной структуры соединений тяжелых элементов, имеющих какое-либо отношение к данной работе. В главе 2 представлена теория "согласованного по форме" РЭПО и особенности метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой. В главе 3 дается теория метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой. В главе 4 рассматриваются наиболее экономичные варианты РЭПО для переходных металлов, лантанидов и актинидов — "самосогласованные" РЭПО и ОРЭПО, которые могут быть использованы в прецизионных расчетах соединений этих элементов, а также представлена теория этих РЭПО. В первой части главы 5 описываются невариационный и вариационный методы одноцентрового восстановления электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекуле после РЭПО расчета рассматриваемой молекулы. Вторая часть этой главы в основном посвящена двухшаговым расчетам эффектов несохранения P,T-четностии сверхтонкой структуры в молекулах YbF, BaF и TlF. Основные выводы работы и защищаемые положения сформулированы в Заключении.

Глава 1

Обзор современных методов расчета соединений тяжелых элементов

В данной главе обсуждаются методы, активно используемые в последние годы для расчета электронной структуры и физико-химических свойств молекул с тяжелыми и сверхтяжелыми атомами и в то же время позволяющие добиваться высокой точности расчета низколежащих электронных состояний. Эти методы анализируются с точки зрения их эффективности в достижении “химической точности” (порядка 1 ккал/моль для энергий возбуждения и диссоциации). Поскольку, вообще говоря, расчеты со столь высокой точностью являются чрезвычайно трудоемкими, то при умеренных требованиях к вычислительным ресурсам необходимо использовать последние теоретические и программные разработки на следующих основных этапах расчета:

(а) выбор зависящего от спина эффективного гамильтониана;

(б) оптимизация базисного набора;

(в) учет межэлектронных корреляций.

Для минимизации суммарных вычислительных затрат важно добиваться эквивалентного (сбалансированного) уровня точности на каждом из этих этапов расчета наиболее экономичным образом. Неэффективность или неоптимальность (“избыточность”) методов, используемых на первых двух этапах (например, явное включение в расчет неактивных остовных электронов и использование слишком большого базиса одноэлектронных функций), может привести к недопустимым вычислительным затратам, в особенности на последнем этапе.

Основное внимание уделяется анализу активно используемых эффективных релятивистских гамильтонианов, но обсуждаются также схемы генерации атомных базисов и те корреляционные методы, которые использованы в представленных в данной работе расчетах.

1.1 Обозначения

Ниже мы будем использовать следующие обозначения для главных квантовых чисел (n) орбиталей: n_f для внутренних остовных (ИО) орбиталей, n_c для внешних остовных (ВО) орбиталей, n_v для валентных (В) орбиталей и n_a для виртуальных (А) орбиталей. Квантовые числа орбитального момента, полного момента и его проекции будем обозначать индексами l, j, и m соответственно. Будем записывать одноэлектронные состояния атома как

$$\widetilde{\psi}_{nljm}(\tau) = \widetilde{\varphi}_{nlj}(r)\chi_{ljm}(\Omega, \sigma)$$

для псевдоспиноров и как

$$\psi_{nljm}(\tau) = \begin{pmatrix} P_{nlj}(r) & \chi_{ljm}(\Omega, \sigma) \\ Q_{nlj}(r) & i\chi_{l'jm}(\Omega, \sigma) \end{pmatrix}$$

для четырехкомпонентных спиноров, где

$$l' = 2j - l, \quad \tau \equiv (\vec{r}, \sigma) \equiv (r, \Omega, \sigma) ,$$

$\widetilde{\varphi}_{nlj}$ — радиальные части псевдоспиноров, P_{nlj} и Q_{nlj} — радиальные части больших и малых компонент дираковских спиноров, а χ_{ljm} — двухкомпонентная спин-угловая функция.

1.2 Гамильтониан Дирака-Кулона-Брейта

Гамильтониан ДК, который используется для расчета тяжелых атомов и молекул с тяжелыми атомами, имеет вид (в атомных единицах, $e = m = \hbar = 1$, где e, m — заряд и масса электрона, $\hbar$ — постоянная Планка):

$$\mathbf{H}^{\mathrm{DC}} = \sum_i \mathbf{h}^{\mathrm{D}}(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} , \tag{1.1}$$

где одноэлектронный оператор Дирака $\mathbf{h}^{\mathrm{D}}$ есть

$$\mathbf{h}^{\mathrm{D}} = c(\vec{\alpha}\cdot\vec{\mathbf{p}}) + c^2(\beta-1) + V , \tag{1.2}$$

$\vec{\alpha}, \beta$ — 4×4 матрицы Дирака:

$$\vec{\alpha} \; = \; \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \; ; \quad \beta \; = \; \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \; ,$$

а I — единичная 2×2 матрица и $\vec{\sigma}$ — 2×2 матрицы Паули:

$$\sigma_x \; = \; \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \; ; \quad \sigma_y \; = \; \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \; ; \quad \sigma_z \; = \; \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \; ,$$

c — скорость света, $\vec{\mathbf{p}}{=}{-}i\vec{\nabla}$, и V — ядерный потенциал, который в различных приближениях может учитывать конечный размер ядра, его момент и другие эффекты. В двухкомпонентном представлении для одноэлектронной волновой функции

$$\psi \; = \; \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix}$$

уравнение Дирака приобретает следующий вид:

$$\begin{pmatrix} V & c(\vec{\sigma}{\cdot}\vec{\mathbf{p}}) \\ c(\vec{\sigma}{\cdot}\vec{\mathbf{p}}) & -2c^2 + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} \; = \; E \begin{pmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{pmatrix} \; . \qquad (1.3)$$

В релятивистском приближении более высокого уровня сначала обычно уточняется описание межэлектронного взаимодействия. Релятивистские поправки получаются на основе квантовой электродинамики (КЭД). Низший (первый) порядок КЭД-поправок по теории возмущений для межэлектронного взаимодействия (в кулоновской калибровке) — однократный обмен поперечным фотоном, учет которого приводит к гамильтониану ДКБ:

$$\mathbf{H}^{\mathrm{DCB}} \; = \; \mathbf{H}^{\mathrm{DC}} + \sum_{i>j} B_{ij} \; , \qquad (1.4)$$

где

$$B_{ij}(\omega_{ij}) = -(\vec{\alpha}_i{\cdot}\vec{\alpha}_j)\frac{\cos(\omega_{ij}r_{ij})}{r_{ij}} + (\vec{\alpha}_i{\cdot}\vec{\nabla}_i)(\vec{\alpha}_j{\cdot}\vec{\nabla}_j)\frac{\cos(\omega_{ij}r_{ij}){-}1}{\omega_{ij}^2 r_{ij}} \; , \qquad (1.5)$$

и ω_{ij} обозначает частоту фотона, которым обмениваются электроны i и j (см., например, [25]). Низкочастотное разложение косинуса приводит к “неполному” брейтовскому взаимодействию $B_{ij}(0)$:

$$B_{ij}(0) \; = \; -\vec{\alpha}_i{\cdot}\vec{\alpha}_j/r_{ij} + \frac{1}{2}\left[\vec{\alpha}_i{\cdot}\vec{\alpha}_j{-}(\vec{\alpha}_i{\cdot}\vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j{\cdot}\vec{r}_{ij})/r_{ij}^2\right]/r_{ij} \; , \qquad (1.6)$$

Эти члены описывают постоянное магнитостатическое взаимодействие и классическое запаздывание электрического взаимодействия между электронами.

1.2.1 Особенности решения уравнений с гамильтонианами ДХФ(Б) и ДК(Б)

На первых стадиях исследования решений уравнений с гамильтонианами Дирака-Хартри-Фока(-Брейта) и Дирака-Кулона(-Брейта) проявились две основных его особенности по сравнению с нерелятивистским случаем, которые приводили к развалу процедур решения уравнений:

(1<) Проблема "вариационного коллапса" возникает при несогласованности конечномерных (аналитических) одноэлектронных базисов для больших и малых компонент (см., например, [27]). В нерелятивистской теории оператор кинетической энергии приводит к наличию вариационного минимума энергии ССП для несингулярных потенциалов:

$$+\frac{1}{2m}\langle\phi_P|(\vec{\mathbf{p}}\cdot\vec{\mathbf{p}})|\phi_P\rangle > 0 \ , \qquad \forall P \ ,$$

где $\{\phi_P\}$ — пробные спиноры ($\phi_P \neq \mathrm{const}$), а в уравнениях ДХФ(Б) вместо этого вычисляются члены типа

$$\langle\phi_P^S|(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})|\phi_P^L\rangle \ ,$$

где $\{\phi_P^L\}$ и $\{\phi_P^S\}$ — большие и малые компоненты пробных биспиноров. Неудачный выбор базисов для больших и малых компонент приводит в процедуре самосогласования к коллапсу решения в область ядра за счет потенциала притяжения электронов к ядру.

(2<) "Катастрофа Брауна-Равенхолла" (1951) [97] есть результат бесконечномерного вырождения по энергии для (как минимум) двухчастичного возбуждения. Без учета межэлектронного взаимодействия для электронных состояний с энергиями ε_1 и ε_2 такое вырождение записывается как

$$(\varepsilon_1, \varepsilon_2) \to (\varepsilon_1{+}\varepsilon_2{+}mc^2{+}\delta, -mc^2{-}\delta) \ , \quad \forall\delta > 0 \ ,$$

оно возникает за счет примешивания позитронных состояний при учете электронных корреляций.

Эти проблемы были успешно преодолены с помощью:

(1>) использования условия кинетического баланса [98–101] для малых и больших компонент,

$$\phi_P^S = \frac{1}{2mc}(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\phi_P^L \ ,$$

обеспечивающего вариационную стабильность решений (однокон-фигурационных) уравнений ДХФ(Б), хотя и ниже точного минимума на величину порядка $\mathcal{O}(c^{-4})$;

(2>) проектирования гамильтониана ДК(Б) на спектр только электронных состояний ("no-(virtual-)pair approximation", см. [102, 103]), т.е. за счет запрета на рождение виртуальных электрон-позитронных пар при учете электронных корреляций:

$$\mathbf{H}^{\mathrm{DC(B)},+} = \Lambda^+ \mathbf{H}^{\mathrm{DC(B)}} \Lambda^+ \ , \tag{1.7}$$

где Λ^+ — проекционный оператор на положительно-энергетические (электронные) состояния, полученные при выполнении ДХФ(Б) расчета рассматриваемой системы.

1.2.2 Недостатки четырехкомпонентных приближений ДК(Б) и ДХФ(Б)

- Тяжелые атомы имеют много остовных электронов, и для хорошего описания большого числа осцилляций уже только валентных состояний в атомных остовах при выполнении ДХФ(Б) расчетов молекул с такими атомами требуется слишком большой одноэлектронный базис.

- Наличие малых компонент приводит к заметным дополнительным вычислительным затратам в ДХФ(Б) и ДК(Б) расчетах по сравнению с двухкомпонентными расчетами (т.е. учитывающими спин-орбитальное взаимодействие) и, тем более, с нерелятивистскими (однокомпонентными) расчетами:

(а) число *двухкомпонентных* (“$2c$”) кинетически-сбалансированных базисных спиноров для малых компонент, N_S^{2c}, можно оценить как $2N_L^{2c}$, где N_L^{2c} — число базисных спиноров для больших компонент; таким образом, полное число релятивистских *четырехкомпонентных* (“$4c$”) базисных спиноров, $N_{bas}^{4c}{\sim}3N_L^{2c}$, а число двухэлектронных интегралов как

$$N_{2eInt}^{4c} \sim (1{+}2{\cdot}2^2{+}2^4)N_{2eInt}^{2c} \equiv 25{\cdot}N_{2eInt}^{2c}\ ;$$

(б) число базисных $2c$-спиноров, N_{bas}^{2c}, вдвое больше числа нерелятивистских базисных *однокомпонентных* (“$1c$”) орбиталей, N_{bas}^{1c}, поэтому

$$N_{2eInt}^{2c} \sim 2^4{\cdot}N_{2eInt}^{1c}\ ,$$

и N_{2eInt}^{1c} также равно числу неэквивалентных двухэлектронных интегралов в спин-орбитальном базисе.

- Виртуальные биспиноры ДХФ(Б) непригодны (не являются оптимальными) для прецизионных корреляционных ДК(Б) расчетов молекул, однако их вычисление необходимо для последующего проектирования всех биспиноров ДХФ(Б) на подпространство электронных решений (приближение “без рождения виртуальных электрон-позитронных пар”).

1.3 Двухкомпонентные приближения

Рассмотрим наиболее популярные двухкомпонентные приближения, используемые в современных расчетах с учетом релятивистских эффектов. Они основаны на двух основных методах исключения из явного рассмотрения малых компонент дираковских спиноров, которые рассмотрены ниже.

1.3.1 Выражение малых компонент через большие

Представим связь малых и больших компонент биспинора в виде

$$\psi^S = \mathbf{X}\psi^L\ . \tag{1.8}$$

Выражение для оператора $\mathbf{X}$ в общем случае неизвестно, поэтому для него используются приближенные выражения. Из одноэлектронного уравнения Дирака

$$\begin{cases} c(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\psi^S + V(r)\psi_L = E\psi^L \\ c(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\psi^L - 2c^2\psi^S + V(r)\psi^S = E\psi^S \end{cases} , \tag{1.9}$$

следует:

$$\phi^S = \frac{1}{2c}\omega(r)(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\phi^L , \tag{1.10}$$

а уравнение для большой компоненты приобретает вид:

$$(V(r) - E)\psi^L + \frac{1}{2c^2}\left[(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\omega(r)(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\right]\psi^L = 0 , \tag{1.11}$$

где

$$\omega(r) = \left(1 + \frac{E - V(r)}{2c^2}\right)^{-1} = \frac{2c^2}{2c^2 - V(r)}\left(1 + \frac{E}{2c^2 - V(r)}\right)^{-1} . \tag{1.12}$$

Наиболее известные приближения для $\omega(r)$ это приближение Паули — разложение $\omega(r)$ по степеням c^{-1}, т.е. левого выражения в (1.12), и релятивистское приближение нулевого (первого) порядка (РПНП (РППП) или ZORA (FORA): zero- (first-) order relativistic approximations) — разложение $\omega(r)$ по степеням энергии E, т.е. правого выражения в (1.12). Последнее было предложено в работе ван Ленте, Баерендса и Снайдерса (1993) [104]. В отличие от приближения Паули, РПНП (РППП) приводят к вариационно стабильным решениям, хотя нелинейность по потенциалу не является физически корректной и оправданной для многих приложений. Были также предложены и другие приближения для $\mathbf{X}$ (см., в частности, работы Лёвдина (1964) [105], Кована и Гриффина (1976) [106], Вуда и Боринга (1978) [107], Бартела, Пелиссиера и Дюрана (1980) [108]).

1.3.2 Блочная диагонализация электронных и позитронных секторов

Преобразование Фолди-Ваутхайзена (1950) [109] используется для блочной диагонализации оператора Дирака — разделения электронных и позитронных секторов посредством унитарных операторов специальной структуры (с учетом или без учета межэлектронного взаимодействия):

$$\mathbf{U}^{(n)} \;=\; \mathbf{U}_n\cdot\ldots\mathbf{U}_k\cdot\ldots\mathbf{U}_1\;;\quad \mathbf{U}_k = \exp(i\mathbf{S}_k)\;,$$

так что

$$\mathbf{U}_1\mathbf{H}\mathbf{U}_1^{-1}\mathbf{U}_1\Phi \equiv \mathbf{H}_1\Phi_1\;;$$

$$\mathbf{U}^{(n)}\mathbf{H}(\mathbf{U}^{(n)})^{-1} \equiv\; \mathbf{H}^{(n)}|_{n\to\infty} \longrightarrow \mathbf{H}^{decoupled} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{+} & 0 \\ 0 & \mathbf{H}^{-} \end{pmatrix}\;.$$

Выбор $\mathbf{S}_1{=}{-}i\beta(\vec{\alpha}{\cdot}\vec{\mathbf{p}})/(2c)$ уничтожает "перекрестные" члены первого порядка по c^{-1}, смешивающие электронные и позитронные сектора, но вводит такие члены в более высоком порядке по c^{-1}, которые, в свою очередь могут быть удалены итеративно с помощью преобразования $\Phi_n{=}\exp(i\mathbf{S}_n)\Phi_{n-1}$ и т.д. Во втором порядке по c^{-1} получается приближение Паули. Однако разложения по c^{-1} в общем случае являются сингулярными (для корректного решения этой проблемы важен учет правильного нерелятивистского предела метрики, как это реализовано, например, в рамках "прямой теории возмущений", развитой в работах Рутковского (1986) (см. [110] и ссылки), Кутзелнига [22, 28] и других авторов).

Другое известное приближение такого типа (при $n{=}2$) — преобразование Дугласа-Кролла (1974) [26, 111, 112], в котором корректно учитываются члены вплоть до второго порядка малости по внешнему потенциалу и, в отличие от преобразования Фолди-Ваутхайзена, получающиеся эффективные гамильтонианы имеют спектры решений, ограниченные снизу, а значит для поиска решений могут быть использованы вариационные методы.

1.4 Релятивистские эффективные потенциалы остова (псевдопотенциалы)

Следующий шаг — исключение химически инертных остовных электронов из молекулярного расчета. В расчетах молекул с тяжелыми атомами гамильтониан ДК(Б) обычно заменяется некоторым эффективным гамильтонианом

$$\mathbf{H}^{\mathrm{Ef}} = \sum_{i_v}[\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}}(i_v) + \mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}(i_v)] + \sum_{i_v>j_v}\frac{1}{r_{i_vj_v}} , \qquad (1.13)$$

в котором индексы i_v и j_v пробегают только по валентным и явно включенным в РЭПО расчет остовным электронам, а $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}$ — оператор релятивистского эффективного потенциала остова, описывающий в первую очередь взаимодействия явно включенных в расчет электронов с теми, которые исключены из РЭПО расчета. В выражении (1.13) $\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}}$ — нерелятивистский одноэлектронный гамильтониан Шрёдингера

$$\mathbf{h}^{\mathrm{Schr}} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + \mathbf{V} .$$

В отличие от четырехкомпонентной электронной волновой функции, используемой в расчетах ДК(Б), псевдоволновая функция в расчете с РЭПО может быть как двух-, так и однокомпонентной.

Эффективные потенциалы можно разделить на два основных типа — “орбитально-заданные” и “пространственно-заданные” РЭПО или РПП, т.е. по способу учета принципа запрета Паули для валентных электронов по отношению к занятым остовным состояниям, явно исключенным из расчета с РЭПО (см. параграф 2.1.2), и, соответственно, по типу используемого оператора РЭПО.

1.4.1 Псевдопотенциал Фудзинаги

При замораживании остовных спиноров $\psi_{n_cl\pm,m}$ (с последующим исключением их из расчета явным образом) нужно следить, чтобы валентные спиноры были к ним ортогональны. Это относительно легко можно осуществить в атомных расчетах, но в молекулярных расчетах с использованием приближения МО ЛКАО для этого следует выполнить ортогонализацию молекулярного базиса к замораживаемым спинорам, а затем осуществить трансформацию двухэлектронных интегралов, чтобы исключить все интегралы с замораживаемыми спинорами. Такая процедура особенно неэффективна, если замораживаются остовные спиноры в jj-связи, а молекулярный базис для валентных состояний является спин-орбитальным (т.е. он строится в приближении ΛS-связи, когда число неэквивалентных двухэлектронных интегралов может быть минимизировано), хотя такой выбор типов связи является наиболее естественным для расчетов соединений тяжелых атомов в связи с соотношением корреляционных и спин-орбитальных вкладов в валентные энергии.

Другой способ обеспечить такую ортогональность, хотя и приближенно на практике, — это использовать технику сдвига одноэлектронных уровней. Следуя Фудзинаге и другим авторам [44, 73–77], псевдопотенциал строится в виде суммы кулоновского ($\mathbf{J}$) и зависящего от спина обменного ($\mathbf{K}$) операторов ССП как функционалов от замораживаемых спиноров, а также членов, обеспечивающих сдвиг уровней замораживаемых спиноров в спектр высоковозбужденных виртуальных состояний:

$$\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{Huz}} = (\mathbf{J}-\mathbf{K})[\psi_{n_c l\pm,m}] \ + \sum_{n_c,l,\pm} B_{n_c l\pm}\ \mathbf{P}_{n_c l\pm}\ , \tag{1.14}$$

т.е. $\varepsilon_{n_c l\pm} \to \varepsilon_{n_c l\pm}+B_{n_c l\pm}$, а $l\pm \equiv (l, j{=}|l{\pm}1/2|)$, $B_{n_c l\pm}{>}0$ и по меньшей мере порядка $|2\varepsilon_{n_c l\pm}|$, $\varepsilon_{n_c l\pm}$ — (одноэлектронные) энергии замораживаемых спиноров $\psi_{n_c l\pm,m}$,

$$\mathbf{P}_{n_c l\pm} = \sum_m |\psi_{n_c l\pm,m}\rangle\langle\psi_{n_c l\pm,m}|\ .$$

Эти нелокальные члены необходимы для предотвращения сваливания (коллапса) валентных электронов в уже занятые замороженные состояния. Заметим, что кулоновское взаимодействие от замороженных остовных оболочек не зависит от спиновых переменных, а зависящие от спина члены в (1.14), обменное взаимодействия и операторы сдвига уровней, могут быть переписаны в спин-орбитальном представлении с помощью тождества (Хафнер и Шварц, 1979 [61]):

$$\mathbf{P}_{l\pm} \ = \ \frac{1}{2l+1}\left[\left(l+\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\right)\mathbf{P}_l \pm 2\mathbf{P}_l(\vec{\mathbf{l}}{\cdot}\vec{\mathbf{s}})\mathbf{P}_l\right]\ , \tag{1.15}$$

где

$$\mathbf{P}_{l\pm} \ \equiv \ \mathbf{P}_{l,j(=|l\pm1/2|)} \ \equiv \ \sum_{m=-j}^{j}|ljm\rangle\langle ljm|\ , \qquad \mathbf{P}_l \ \equiv \ \sum_{m_l=-l}^{l}|lm_l\rangle\langle lm_l|\ .$$

Перед использованием псевдопотенциала Фудзинаги в релятивистском случае обычно целесообразно перейти к какому-либо двухкомпонентному приближению для волновой функции (см. раздел 1.3).

В матричной форме гамильтониана с $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{Huz}}$ все “внешние” индексы суммирования не должны пробегать по замороженными спинорам, но ортогональность валентного базиса к замораживаем функциям не требуется.

1.4.2 Сепарабельные псевдопотенциалы

Операторы сдвига уровней — простейший (частный) случай сепарабельного оператора, т.е. оператора, который имеет конечномерную область значений. Сепарабельные псевдопотенциалы $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{sep}}$ имеют форму [113–115]

$$\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{sep}} = U_{\mathrm{loc}} + \Delta\mathbf{U}_{\mathrm{sep}}\ , \tag{1.16}$$

U_{loc} — локальная часть ПП, а $\Delta\mathbf{U}_{\mathrm{sep}}$ — его сепарабельная часть:

$$\Delta\mathbf{U}_{\mathrm{sep}} = \sum_{p,q}^{N_{\mathrm{sep}}} B_{pq} |\beta_p\rangle\langle\beta_q|\ , \tag{1.17}$$

где $|\beta_p\rangle\ = \sum_q^{N_{\mathrm{sep}}} \left(B^{-1}\right)_{qp} |\Delta U_q \widetilde{\psi}_q\rangle$, $B_{pq} = \langle\widetilde{\psi}_p|\Delta U_q \widetilde{\psi}_q\rangle$, $\Delta U_q = U_q - U_{\mathrm{loc}}$ и $U_q(r)$ — компонента псевдопотенциала, построенная для псевдоорбитали (псевдоспинора) $\widetilde{\psi}_q$ в соответствии с формулой 2.9, а p, q — мультииндексы вида $(nljm)_{p,q}$ или $(nlm^l m^s)_{p,q}$. Они очень активно используются в современных расчетах многоатомных систем методом функционала плотности, в особенности для решения проблем молекулярной динамики и твердотельных задач на базисе плоских волн [113–121]. В таких расчетах не требуется явное вычисление двухэлектронных интегралов, поскольку для описания обменно-корреляционных эффектов используется нелинейный одноэлектронный оператор, а расчет молекулярных матричных элементов с сепарабельными псевдопотенциалами может быть сделан очень быстрым (см. обзор [49]) и весьма прецизионным — на уровне точности радиально-локальных ПП. Это в большой степени обусловлено свойством пропорциональности валентных псевдоорбиталей (псевдоспиноров) в остовной области (см. раздел 2.1) и малостью компонент ПП при $r > R_{\mathrm{c}}$. Достоинством сепарабельного псевдопотенциала также является возможность его генерации для узловых псевдоорбиталей (псевдоспиноров), при этом в нем не появляются сингулярности, хотя потенциалы $U_p(r)$ и могут быть сингулярными.

К недостаткам сепарабельных ПП можно отнести то обстоятельство, что они, вообще говоря, нелинейны по компонентам потенциалов $U_p(r)$ в случаях, когда обе орбитали в обкладках не принадлежат к группе орбиталей, для которых строились компоненты рассматриваемого ПП $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{sep}}$. Кроме того, используемое при построении $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{sep}}$ предположение о локальном характере исходного потенциала в валентной области (при $r{>}R_{\mathrm{c}}$ и даже при $r{\gg}R_{\mathrm{c}}$) также ограничивает точность расчета с $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}_{\mathrm{sep}}$ (см. раздел 2.3). Требуется бо́льшее число компонент потенциалов N_{sep} для хорошей "переносимости" сепарабельных ПП, когда изменяются параметры задачи, а потому и требования к аппроксимации таких потенциалов более жесткие. С увеличением же числа N_{sep} в практических расчетах может возникнуть проблема потери точности на стадии построения матрицы, обратной к B в (1.17). Такой проблемы не существует в случае оператора ОРЭПО (2.10), который линеен по компонентам $U_p(r)$. Отметим также, что теория методов согласованного по форме РЭПО и ОРЭПО с сепарабельной поправкой, представленная в главах 2 и 3, распространяется без серьезных изменений и на случай сепарабельных псевдопотенциалов, которые поначалу и использовались в расчетах именно как более экономичная аппроксимация сохраняющего норму полулокального ПП.

1.4.3 Согласованные по форме и другие радиально-локальные РЭПО

Следуя схеме, разработанной в первую очередь группой К. Питцера в работах Ли, Эрмлера и Питцера (1977) [59] и Христиансена, Ли и Питцера (1979) [57], численные псевдоспиноры $\widetilde{\varphi}_{n_v lj}(r)$ конструируются из больших компонент $P_{n_v lj}(r)$ самых внешних четырехкомпонентных спиноров таким образом, что псевдоспиноры становятся безузловыми функциями (только один псевдоспинор строится для каждой пары квантовых чисел (l,j) при условиях $l < L$ и $j{=}|l \pm 1/2|$):

$$\widetilde{\varphi}_{n_vlj}(r) = \begin{cases} P_{n_vlj}(r), & r \geq R_c, \\ f(r) = r^\gamma \sum_{i=0}^{4} a_i r^i, & r < R_c, \end{cases} \tag{1.18}$$

$$l = 0, 1, \ldots, L, \quad j = |l \pm \tfrac{1}{2}|,$$

где L на 1 больше самого высокого орбитального момента у остовных спиноров. Ведущая степень γ в полиноме обычно выбирается равной l+2 или l+1 для того, чтобы обеспечить достаточное "выталкивание" валентных электронов из остовной области (вместо использования условия ортогональности по отношению к занятым остовным состояниям).

Компоненты РЭПО $U_{lj}(r)$ определяются в результате инверсии хартри-фоковских уравнений для заданных псевдоспиноров с l=$0,\ldots,L$ и j=$|l\pm\frac{1}{2}|$ (Годдард III, 1968 [52]):

$$\begin{aligned} U_{lj}(r) &= \widetilde{\varphi}^{-1}_{n_vlj}(r)\Big[\Big(\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} - \widetilde{\mathbf{J}}(r) + \widetilde{\mathbf{K}}(r) \\ &+ \varepsilon_{n_vlj}\Big)\widetilde{\varphi}_{n_vlj}(r)\Big] \ , \end{aligned} \tag{1.19}$$

где Z — заряд ядра, $\widetilde{\mathbf{J}}$ и $\widetilde{\mathbf{K}}$ — кулоновский и обменный операторы, построенные на псевдоспинорах, ε_{n_vlj} — одноэлектронная (орбитальная) энергия соответствующего спинора. Таким образом, $\widetilde{\varphi}_{n_vlj}$ становятся решениями уравнений Хартри-Фока нерелятивистского типа (т.е. с нерелятивистской кинетической энергией) в схеме jj-связи для "псевдоатома" с удаленными остовными электронами и с эффективными потенциалами $U_{lj}(r)$.

Оператор радиально-локального РЭПО обычно записывается в форме:

$$\mathbf{U}^{Ef} = U_{LJ}(r) + \sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}[U_{lj}(r) - U_{LJ}(r)]\sum_{m=-j}^{j}|ljm\rangle\langle ljm| \ . \tag{1.20}$$

Отметим также, что с помощью тождества (1.15) для проекторов $\mathbf{P}_{lj}$ оператор РЭПО может быть легко переписан в спин-орбитальном представлении.

Достоинства:

- Химически неактивные электроны могут быть явно исключены из расчета с РЭПО.

- Валентные орбитали (спиноры) сглажены в остовных областях тяжелых атомов при генерации безузловых псевдоорбиталей (псевдоспиноров). Поэтому число одноэлектронных базисных функций может быть минимизировано и, таким образом, до нескольких порядков может быть уменьшено число двухэлектронных интегралов на базисных функциях, время их вычисления и трансформации к молекулярному базису.

- Малые компоненты четырехкомпонентных спиноров исключаются из расчетов и при этом используется нерелятивистский оператор кинетической энергии. Метод РЭПО позволяет использовать хорошо разработанную технику нерелятивистских расчетов, а релятивистские эффекты учитываются посредством зависящих от спина радиально-локальных потенциалов. Причем даже межэлектронное брейтовское взаимодействие и более высокие КЭД поправки могут быть эффективно представлены одноэлектронным радиально-локальным оператором (см. раздел 3.4 и работы [85, 86, 122]). Таким образом, посредством приближения РЭПО можно обойти основную часть трудностей, свойственных молекулярным расчетам с гамильтонианом ДК(Б).

- В принципе даже корреляции явно включенных в расчет электронов с теми, которые исключены из РЭПО расчета, могут быть корректно учтены посредством "коррелированных" РЭПО (см. раздел 3.5 и работы [85, 86, 122]). Уменьшение числа явно коррелируемых электронов посредством таких вариантов РЭПО — очень перспективный путь уменьшения вычислительных затрат молекулярных расчетов с очень высокой ("химической") точностью.

Недостатки:

- К настоящему моменту предложено много вариантов радиально-локальных РЭПО и релятивистских псевдопотенциалов. Однако, как продемонстрировано во многих расчетах, все они дают сравнимый уровень точности при одинаковом числе явно включенных в расчет электронов. Очевидно, что точность РЭПО расчетов должна расти с увеличением пространства валентных электронов. Но в наших расчетах показано, что расширение этого пространства сверх некоторого порогового значения не приводит к росту точности расчетов с радиально-локальными эффективными потенциалами. Можно сделать вывод, что не только схемы сглаживания и число явно включенных в расчет электронов ответственны за точность расчетов с полулокальными РЭПО (РПП).

Хотя при компетентном расчете методом РЭПО некоторых свойств точность может быть весьма высокой, все же точность современных РЭПО (РПП) лежит на уровне 1000–3000 см^{-1} (и более) для энергий диссоциации и электронных переходов, что может быть неудовлетворительным для приложений. Надежность радиально-локальных вариантов РЭПО невысока при расчете соединений переходных металлов, лантанидов и актинидов и во многих других случаях при описании глубокой перестройки электронной структуры молекулы.

- Более того, из-за сглаживания спиноров в атомных остовах невозможен непосредственный расчет таких свойств как электронная плотность вблизи тяжелых ядер и сверхтонкая структура, а также других свойств, описываемых сингулярными вблизи ядер операторами.

1.5 Базисы

Атомные базисы должны быть с одной стороны достаточно компактными — для того чтобы корреляционный расчет молекулы методом МО ЛКАО был экономичным, а с другой стороны — достаточно близким к полному, чтобы точность расчета была высокой. Эти два противоречивых требования приводят к необходимости тщательной оптимизации базисных наборов для прецизионных молекулярных расчетов.

Как правило используются базисы гауссовых функций: неконтрактированные (или примитивные), а также базисы с *сегментной* (segmented) и *общей* (general) схемой контрактации примитивных гауссиан [123–125]. В расчетах атомов и двухатомных (линейных) молекул используются также численные (конечно-разностные) и слэтеровские базисы. В литературе последнее время все чаще используются базисы *атомных натуральных орбиталей* (АНО, англ.: ANO — atomic natural orbitals) [126] и *корреляционно-согласованные* (КС, англ.: CC — correlation-consistent) базисы Даннинга [127] в нерелятивистских расчетах с высоким уровнем учета корреляций, а в релятивистских же расчетах в основном еще используются наборы примитивных гауссовых функций с геометрической прогрессией для показателей экспонент.

Рассмотрим подробнее типы базисов, которые использованы в расчетах, представленных в настоящей работе.

1.5.1 Равномерно- и неравномерно-сбалансированные атомные базисы

Сильвером, Уилсоном и Ньюпуртом в 1978 г. [128] была предложена концепция *универсальных атомных базисов* на гауссианах с геометрической прогрессией для показателей экспонент $\{N_k \exp(-\zeta_k r^2)\}$, или *равномерно-сбалансированных* (even-tempered) базисных функций,

$$\zeta_k = \alpha\beta^{k-1} \ , \quad k = 1, 2, \ldots, N \ ,$$

первоначально предложенной Ривсом в 1963 г. [129]. Эта концепция является весьма популярной в последнее десятилетие, наиболее активно универсальные базисы используются в ДХФ(Б) расчетах атомов, но применяются также и к относительно простым молекулам. Работа по их оптимизации минимальна, алгоритмы для расчета одно- и двухэлектронных интегралов могут быть эффективными, а качество вполне пригодно для четырехкомпонентных ДХФ(Б) расчетов с условием кинетического баланса для малых компонент. Их недостаток в том, что необходимы слишком длинные разложения универсальных базисов для тяжелых элементов, особенно усложняющие расчеты молекул с такими элементами.

Фудзинага с соавторами в 1985 г. предложили модифицированную рекуррентную формулу для показателей экспонент базисных функций [130, 131]:

$$
\begin{aligned}
&\zeta_N = \alpha \ , \\
&\zeta_{N-k+1} = \zeta_{N-k+2}\, \beta \left[1 + \gamma \left(\frac{k}{N} \right)^{\delta} \right] \ , \quad k = 2, \ldots, N \ ,
\end{aligned} \tag{1.21}
$$

которая, с учетом бо́льшего числа варьируемых параметров для данного атома, позволяет получать более точные энергии при использовании более коротких разложений, чем в равномерно-сбалансированных базисах. Эти наборы функций получили название *неравномерно-сбалансированных* (well-tempered) базисов. Однако в большинстве представляющих интерес физико-химических процессов (свойств) остовные части молекул инертны, изменения их очень малы, а поэтому и оптимизация атомного базиса может быть более эффективной при индивидуальной подгонке показателей экспонент для какого-либо атома (по меньшей мере в его остове).

Широко распространенным способом генерации молекулярных базисов является выполнение одноконфигурационного расчета молекулы методом ССП на базисе примитивных или контрактированных гауссиан с последующим отбором (в качестве базисных функций для корреляционного расчета) тех орбиталей (спиноров), которые имеют одноэлектронные энергии ниже некоторого порогового значения; последний обычно выбирается в пределах $10 \div 100$ а.е. Но хорошо известно также, что виртуальные хартри-фоковские орбитали (спиноры) являются далеко не самыми лучшими базисными функциями для прецизионных корреляционных расчетов.

1.5.2 Атомные натуральные орбитали и корреляционно-согласованные базисы

Атомные натуральные орбитали $\{\psi_p\}$ получаются в результате унитарного поворота на пространстве исходных ортонормированных базисных функций $\{\phi_p\}$ (обычно это универсальные базисные наборы), диагонализующего матрицу плотности D_{ij} для какого-либо состояния свободного атома или его ионов (либо, в принципе, для среднего по группе состояний) [126]:

$$\rho(\vec{r},\vec{r'}) \ = \ \sum_{p,q} D_{pq}\phi_p^\dagger(\vec{r})\phi_q(\vec{r'}) = \ \sum_p n_p\psi_p^\dagger(\vec{r})\psi_p(\vec{r'}) \ . \tag{1.22}$$

В базис АНО отбираются такие натуральные орбитали, числа заполнения n_p которых не меньше некоторого порогового значения:

$$n_p \geq n^{thr} \ ; \qquad n^{thr}{\sim}10^{-3} \div 10^{-5} \ .$$

Подобный отбор усложняется с дальнейшим уменьшением порога из-за быстрого роста числа орбиталей с близкими числами заполнения. В качестве примера: для атома неона с исходным базисом примитивных гауссиан $(13s8p6d4f2g)$ после корреляционного расчета методом КВ-ОД с порогами $n^{thr} = 10^{-3}$, 10^{-4} и 10^{-5} получаются соответственно контрактированные базисы АНО $[3s2p1d]$, $[4s3p2d1f]$ и $[5s4p3d2f1g]$.

В отличие от случая базисов АНО, в процедуре генерации корреляционно-согласованных базисов разных типов [127] используются наборы примитивных гауссовых функций разных размеров. Например, при генерации базисов типа cc-pVDZ $[3s2p1d]$, cc-pVTZ $[4s3p2d1f]$ и cc-pVQZ $[5s4p3d2f1g]$ для атомов первого периода используются, соответственно, наборы примитивных гауссиан $(9s4p1d)$, $(10s5p2d1f)$ и $(12s6p3d2f1g)$ (поляризационные функции берутся в равномерно-сбалансированной последовательности и они не контрактируются). В целом КС базисы формируется более традиционным образом, за несколько шагов, начиная с минимального набора хартри-фоковских орбиталей, за счет включения в базис на каждом шаге всех орбиталей с разными l, которые понижают корреляционную энергию на приблизительно одинаковую величину, или имеют близкие числа заполнения. Группирование орбиталей по данному критерию (энергии функций из разных групп отличаются фактором порядка $3 \div 7$) для орбиталей с одинаковым l эффективно используется при формирования КС наборов с разным уровнем учета корреляций. При этом оптимизируются показатели экспонент для поляризационных функций, а число примитивных гауссиан в целом меньше чем в базисах АНО. Полные энергии для одних и тех же контрактированных КС наборов выше чем для базисов АНО, но на спектроскопических и химических свойствах это практически не сказывается. КС базисы более эффективны чем базисы АНО для расчета полиатомных молекул.

Недостатки:

- Отбор базисных функций либо за счет минимизации полной или усредненной энергии для группы состояний свободного атома и (или) его ионов, либо за счет использования критерия максимальной заселенности не в оптимальной степени отражает состояние данного атома в составе молекулы. Вклады базисных функций, локализованных в различных пространственных областях, не равнозначны при расчетах свойств различного типа.

- Проблема неполноты молекулярного базиса при изменении межатомных расстояний: в реальных МО ЛКАО расчетах всегда присутствует ошибка суперпозиции базисных наборов (ОСБН) [132, 133], которая становится весьма заметной в прецизионных расчетах молекул, когда остовные электроны рассматриваются явно. Для устранения ОСБН обычно вычисляется "уравновешивающая" поправка на суперпозицию базисов (УПСБ), но последняя вычисляется неоднозначно, и ее неопределенность для АНО и КС базисов приемлемых размеров может быть основным источником суммарной ошибки в расчетах спектроскопических свойств.

1.5.3 ОК-схема генерации базисов

Разработанная нашей группой процедура позволяет генерировать корреляционные атомные базисы, названные *обобщенно-корреляционными* (ОК, англ.: GC — generalized correlated) базисами [87, 88, 90], которые обладают рядом преимуществ по сравнению с вышеупомянутыми вариантами.

Основные стадии построения ОК базиса:

(1) генерация пробных численных орбиталей, спиноров или биспиноров) с разными орбитальными моментами (l) в (соответственно) усредненном по спину ОРЭПО/ССП, ОРЭПО/ССП или ДХФ

расчетах различных состояний атома и его ионов, так что построенные орбитали локализованы в валентной и внешней остовной областях;

(2) выбор оптимальной базисной функции из данного набора по критерию минимальности некоторого энергетического функционала (зависящего от полных энергий и энергий перехода [134], которые получены в каком-либо корреляционном расчете для заданной группы атомных термов, наилучшим образом описывающих состояния данного атома в молекуле); для расчета неэнергетических свойств может быть быть использована селекция по числам заполнения;

(3) отобранные таким образом оптимальные базисные функции одновременно для каждого l (или для каждой пары lj) аппроксимируются совокупностью гауссиан по методу наименьших квадратов с варьируемыми коэффициентами и показателями экспонент.

Новая процедура генерации также делает возможным эффективный контроль качества базисного набора в различных пространственных областях, что позволяет получать достаточно компактные базисные наборы, оптимальные для прецизионных расчетов свойств различных типов, от P,T-нечетных эффектов и постоянных сверхтонкой структуры до спектроскопических констант и мультипольных моментов. Данная процедура позволяет отбирать только те базисные функции, которые важны для прецизионного расчета данного типа свойств.

В наших корреляционных расчетах HgH и HgH^+ [135] была исследована важность учета ОСБН. Показано, что использование ОК базисов приводит к незначительным величинам ОСБН в валентной области, в то время как во внешней остовной области эти погрешности могут быть с высокой точностью скомпенсированы посредством соответствующих поправок, в частности, посредством УПСБ.

1.6 Корреляционные методы

К настоящему времени разработано несколько мощных методов и программных пакетов для прецизионных корреляционных расчетов соединений тяжелых элементов. Среди них выделяются варианты метода РСК, развитые в первую очередь группой из университета г. Тель-Авив (Калдор и Элиав (Ильябаев), 1992) [136, 137], метод КВ на мультиссылочном состоянии с однократно- и двукратно-возбужденными селектированными конфигурациями (МСД-КВ), нерелятивистский вариант которого развили к 1974 г. Бункер и Пейеримхофф [138], а с 1983 г. Баласубраманиан с соавторами стали выполнять систематические РЭПО/КВ расчеты соединений тяжелых элементов. Были также разработаны комбинированные методы многоконфигурационного ССП (МК ССП) и теория возмущений (ТВ) [139], а также ТВ и конфигурационного взаимодействия (КВ) [140].

Методы РСК и МСД-КВ показали свою высокую эффективность и экономичность в многочисленных расчетах многоэлектронных систем, они хорошо дополняют друг друга в смысле оптимальных областей их применения. Метод РСК позволяет наилучшим образом описывать динамические корреляции ("кулоновские дыры" и т.п.), а метод МСД-КВ, в свою очередь, оптимален для описания нединамических корреляций в валентной области, что очень важно для успешного описания квазипересечения электронных термов и т.п. Кроме того, были предложены различные комбинации как нерелятивистских, так и релятивистских вариантов методов связанных кластеров (СК) и КВ [88, 141–143].

Они превосходят по эффективности и/или надежности другие известные методы, такие как МК ССП и многочастичная теория возмущений (МЧТВ). В отличие же от широко используемых вариантов метода функционала плотности, РСК и МСД-КВ позволяют с высокой точностью исследовать возбужденные в какой-либо симметрии состояния систем с тяжелыми атомами.

Рассмотрим вкратце те методы, которые используются в настоящей работе, обсудим также достоинства этих методов и их недостатки.

1.6.1 Конфигурационное взаимодействие

Представим гамильтониан $\mathbf{H}$ для молекулы в виде:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{[0]} + \mathbf{V}^{\mathrm{corr}} + \mathbf{H}^{\mathrm{SO}}, \tag{1.23}$$

где $\mathbf{H}^{[0]}$ — невозмущенный гамильтониан (не зависящий от спина), $\mathbf{V}^{\rm corr}$ — двухэлектронный оператор, описывающий корреляции, а $\mathbf{H}^{\rm SO}$ — одноэлектронный оператор спин-орбитального взаимодействия,

$$\mathbf{H}^{[0]}\Phi_I^{(n)\Lambda S} \;=\; E_I^{(n)\Lambda S}\Phi_I^{(n)\Lambda S} \;, \tag{1.24}$$

где $n = 0, 1, 2 \ldots$ нумерует группы состояний по степени возбуждения.

Используются два основных подхода при реализации метода КВ: “стандартное” (англ.: “conventional CI”, когда в памяти хранятся матричные элементы $\langle\Phi_I^{(n)\Lambda S}|\mathbf{H}|\Phi_J^{(n)\Lambda' S'}\rangle$) и “прямое” (англ.: “direct CI”, когда данные матричные элементы вычисляются только по мере их надобности). Однократно- и двукратно-возбужденные конфигурации по отношению к некоторому ссылочному состоянию могут быть полностью включены в конечный КВ расчет или отселектированы по какому-либо критерию. Рассмотрим стадии КВ расчета с селекцией конфигураций в схеме МСД-КВ:

(1) ССП (МК ССП) расчет молекулы с усредненной по спину частью РЭПО, входящей в $\mathbf{H}^{[0]}$; отбор виртуальных орбиталей для генерирования спин-адаптированных (многоэлектронных) функций $\Phi_I^{(n)\Lambda S}$ (САФ, англ.: SAFs: spin-adapted and space symmetry-adapted) functions;

(2) выбор наиболее важных (“ссылочных”, англ.: “mains” или “references”) САФ $\Phi_I^{(0)\Lambda S}$ и диагонализация на них гамильтониана, т.е. генерация начального приближения для искомых состояний $\Psi_I^{(0)SO}$;

(3) селектирование многоэлектронных однократно- ($\Phi_I^{(1)\Lambda S}$) и двукратно-возбужденных ($\Phi_I^{(2)\Lambda S}$) САФ по ТВ2 с порогами T_1 и T_2:

$$\frac{|<\Phi_J^{(1,2)\Lambda S}|\mathbf{V}^{corr}+\mathbf{H}^{SO}|\Psi_I^{(0)SO}>|^2}{E_J^{(1,2)\Lambda S}-\mathcal{E}_I^{(0)SO}} \quad \geq \quad T_{1,2} \;, \tag{1.25}$$

(4) нахождение ряда нижних решений Ψ_I^{SO} гамильтониана на пространстве отселектированных конфигураций с использованием процедуры Дэвидсона и метода “двойной группы” для учета симметрии релятивистского расчета;

(5) учет поправок на нулевой порог (T=0) и n-кратные возбуждения, n=3, 4 ... (поправка на полное КВ (ППКВ) или обобщенная поправка Дэвидсона) — для построения потенциальных кривых и расчета спектроскопических свойств.

Достоинства:

⋆ простота метода, всегда существуют решения вне зависимости от числа открытых оболочек;

⋆ хорошо описывает "статические" (квазипересечение термов) и другие 'нединамические" электронные корреляции.

Недостатки:

- плохо работает при большом пространстве коррелируемых электронов, когда (линейная) T=0-поправка и/или поправка Дэвидсона велики;
- негладкость (нестабильность) потенциальных кривых (как результат отбора конфигураций по порогу);
- невозможность использования поправок при расчете неспектроскопических свойств.

Усовершенствования в схеме отбора ссылочных конфигураций (не по порогу T) [135, 144] и селекции САФ ("спин-орбитальная селекция") [89] предложены и реализованы нашей группой в пакете MRD-CI [145].

1.6.2 Метод ТВ2/КВ

Гильбертово пространство, где многоэлектронное уравнение

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{1.26}$$

определено, разбивается на два подпространства, $\mathcal{P}$ и $\mathcal{Q}$. Соответствующие проекционные операторы $\mathbf{P}$ and $\mathbf{Q}$ удовлетворяют соотношению $\mathbf{P}+\mathbf{Q}=\mathbf{1}$. Оператор $\mathbf{P}$ определен как проектор на такие многоэлектронные состояния атома, в которых одноэлектронные остовные состояния полностью заняты [140]. Перепишем выражение для $\mathbf{H}$:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{H} &= \mathbf{PHP} + \mathbf{PHQ} + \mathbf{QHP} + \mathbf{QHQ}\ , \\
|\Psi\rangle &= \mathbf{P}|\Psi\rangle + \mathbf{Q}|\Psi\rangle \equiv |\phi\rangle + |\chi\rangle\ .
\end{aligned}
\tag{1.27}
$$

В обычном КВ расчете на модельном пространстве $\mathcal{P}$, определенном проектором $\mathbf{P}$, уравнение имеет вид:

$$
(\mathbf{PHP})|\phi_{\mathrm{CI}}\rangle = E_{\mathrm{CI}}|\phi_{\mathrm{CI}}\rangle\ .
$$

Учет подпространства $\mathcal{Q}$ приводит к уравнениям КВ

$$
(\mathbf{PHP} + \Sigma(E))|\phi\rangle = E|\phi\rangle\ , \tag{1.28}
$$

где

$$
\Sigma(E) = (\mathbf{PHQ})\frac{1}{E - \mathbf{QHQ}}(\mathbf{QHP})\ .
$$

На состояниях, являющихся решениями уравнений Дирака-Хартри-Фока, оператор $\Sigma(E)$ может быть записан как

$$
\Sigma(E) = \mathbf{P}(\mathbf{V} - \mathbf{V}^{N_{PT}})\mathbf{Q}\frac{1}{E - \mathbf{QHQ}}\mathbf{Q}(\mathbf{V} - \mathbf{V}^{N_{PT}})\mathbf{P}\ , \tag{1.29}
$$

где $\mathbf{V}$ — двухэлектронное кулоновское взаимодействие, а $\mathbf{V}^{N_{PT}}$ — потенциал ССП от N_{PT} электронов. Величина N_{PT} должна удовлетворять условию $N_c \le N_{PT} \le N$; где N_c — число остовных электронов, а N — полное число электронов в системе. Оператор $\Sigma(E)$ вычисляется с помощью стандартной диаграммной техники в рамках ТВ2 Бриллюэна-Вигнера с некоторым приближением для E, в то время как ур. (1.28) решаются методом КВ. Заметим, что базисы, используемые при вычислении $\Sigma(E)$ и при решении ур. (1.28) могут быть различными.

Матричные элементы операторов каких-либо свойств вычисляются аналогичным образом, через стадию вычисления матричных элементов эффективных операторов в рамках ТВ2 (например, см. [146]).

Достоинствами объединенного метода теории возмущений второго порядка и конфигурационного взаимодействия (ТВ2/КВ) является его относительная простота, экономичность описания остовно-валентных корреляций (по сравнению с КВ), возможность хорошего описания корреляций для группы состояний в валентной области и очень хорошая сходимость (по сравнению с методами, основанными на ТВ

Рэлея-Шрёдингера или канонических подходах теории связанных кластеров).

К недостаткам можно отнести быстрый рост вычислительных затрат при росте одноэлектронного базиса для валентных электронов и потерю точности при описании остовно-валентных корреляций с небольшой энергетической щелью между остовными и валентными электронами [88, 147] (в направлении выхода за рамки второго порядка ТВ для лучшего описания остовно-валентных корреляций он и развивается в настоящее время).

1.6.3 Метод связанных кластеров

В теории связанных кластеров (СК) [148] в соответствии с представлением $\mathbf{H} = \mathbf{H}^{[0]} + \mathbf{V}$; $\mathbf{H}^{[0]}|\Phi_m\rangle = E_m^{[0]}|\Phi_m\rangle$, полное пространство $\{\Phi_m\}$ также разбивается на два подпространства:

$\mathcal{M}_0$, модельное пространство, оно состоит из небольшого числа наиболее важных конфигураций $\{\Phi_m\}_{m=1}^M$, необходимое для успешного описания *статических* и *нединамических* корреляций, которые учитываются точно на подпространстве $\mathcal{M}_0$;

$\mathcal{M}_0^\perp$, ортогональное дополнение к модельному пространству (обычно очень большого размера), которое рассматривается приближенным образом и используется для учета *динамических* корреляций.

Искомые собственные состояния представляются как

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{m=1}^{M} C_{mn} \mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})|\Phi_m\rangle \ , \tag{1.30}$$

где $\mathbf{S}^{\{m\}} \equiv \mathbf{S}_1^{\{m\}} + \mathbf{S}_2^{\{m\}} + \ldots$ — *кластерный оператор* для состояния Φ_m:

$$\begin{cases} \mathbf{S}_1^{\{m\}} = \sum\limits_{a,b} s_{a,b}^{\{m\}} \ \mathbf{a}_a{}^+ \mathbf{a}_b \ , \\ \mathbf{S}_2^{\{m\}} = \frac{1}{2} \sum\limits_{ab,cd} s_{ab,cd}^{\{m\}} \ \mathbf{a}_a{}^+ \mathbf{a}_b{}^+ \mathbf{a}_d \mathbf{a}_c \ , \\ \ldots \ . \end{cases} \tag{1.31}$$

Кластерные амплитуды $\{s_{a,b}^{\{m\}}, s_{ab,cd}^{\{m\}}, \ldots\}$ вычисляются в результате итеративного решения нелинейных *уравнений Блоха* [149]:

$$\mathbf{UHU} = \mathbf{HU} \ , \qquad \mathbf{U} \equiv \sum_{m=1}^{M} \mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})|\Phi_m\rangle\langle\Phi_m| \ . \tag{1.32}$$

Коэффициенты C_{mn} и искомые энергии E_n получаются в результате диагонализации *эффективного гамильтониана* $\mathbf{H}^{\text{eff}}$ на модельном пространстве:

$$\mathbf{H}^{\text{eff}} \sum_{m=1}^{M} C_{mn}|\Phi_m\rangle = E_n \sum_{m=1}^{M} C_{mn}|\Phi_m\rangle \ , \ \ \mathbf{H}_{nm}^{\text{eff}} \equiv \langle\Phi_n|[\mathbf{H}_{\mathcal{N}}\mathbf{exp}(\mathbf{S}^{\{m\}})]_{\mathcal{C}}|\Phi_m\rangle \ , \tag{1.33}$$

где индекс $\mathcal{N}$ обозначают нормальное упорядочение операторов рождения и уничтожения, а $\mathcal{C}$ — индекс суммирования только по *связанным* диаграммам [148, 149].

Особенности метода СК. Это наиболее “продвинутый” с теоретической точки зрения метод учета корреляционной структуры в расчетах многоэлектронных систем. Он олицетворяет новую, “пост-фоковскую” эпоху развития методов расчета электронной структуры:

- метод СК — *не* вариационный и *не* пертурбативный (но имеет особенности, свойственные обоим классическим подходам);
- в нем используются *неэрмитовы* эффективные гамильтонианы и *неунитарные* волновые операторы.

В теории связанных кластеров различаются три основных категории:

1. варианты метода СК для одного (выбранного) состояния (M=1);
2. варианты метода СК в фоковском пространстве (ФП-СК) или *“универсальные по валентному пространству”* ($\mathbf{S}_l^{\{m\}} \equiv \mathbf{S}_l^{\{1\}}$, m=2, …, M);
3. варианты метода СК в гильбертовом пространстве (ГП-СК) или *“универсальные по состояниям”* ($M \geq 2$).

Метод СК в пространстве Фока. Обозначая вакуум Ферми как $|\Phi\rangle$, определим модельные подпространства $\mathcal{M}_0^{(n)}$ ($n{=}0, 1, \ldots, N_v$) для системы с *n валентными квазичастицами* (т.е. электронами или дырками) как

$$\begin{cases} \mathcal{M}_0^{(0)} = \mathrm{Span}\{|\Phi\rangle\} \ , \\ \mathcal{M}_0^{(1)} = \mathrm{Span}\{\mathbf{b}_v^+|\Phi\rangle \ , \ v \in \mathcal{V}\} \ , \\ \ldots \\ \mathcal{M}_0^{(N_v)} = \mathrm{Span}\{\prod_{i=1}^{N_v} \mathbf{b}_{v_i}^+|\Phi\rangle \ , \ v_i \in \mathcal{V}\} \ , \end{cases} \tag{1.34}$$

где $\mathcal{V}$ обозначает подпространство валентных (*"активных"*) спиноров или спин-орбиталей.

Как ранее указывалось, в категории ФП-СК используется единственный, *универсальный в валентной области* волновой оператор. Для нетривиальных модельных пространств разложение волнового оператора (1.32) в ряд Тэйлора не обрывается как в случае $M{=}1$, решение этой проблема — в использовании *"нормально-упорядоченного" экспоненциального анзаца* [148, 149]:

$$\Omega = \mathcal{N} \exp(\sum \mathbf{S}_r^{(k)}) \equiv \mathbf{e}^{\mathbf{S}} \equiv \mathbf{exp}(\mathbf{S}) \ .$$

Структура волнового оператора $\mathbf{U}{=}\bigcup \mathbf{U}_n \, ; \ \mathbf{U}_n{\equiv}\Omega \, \mathbf{P}_n$ в пространстве Фока с проекторами $\mathbf{P}_n$ на подпространства $\mathcal{M}_0^{(n)}$ представляется следующим образом:

$$\begin{cases} \mathbf{U}_0 = e^{\mathbf{S}^{(0)}} \mathbf{P}_0 \ , \\ \mathbf{U}_1 = [e^{\mathbf{S}^{(0)}} {*} (1 + \mathbf{S}^{(1)})] \mathbf{P}_1 \ , \\ \mathbf{U}_2 = [e^{\mathbf{S}^{(0)}} {*} (1 + \mathbf{S}^{(1)} + \frac{1}{2}\mathbf{S}^{(1)} {*} \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)})] \mathbf{P}_2 \ , \\ \ldots \ , \end{cases} \tag{1.35}$$

где $\mathbf{S}_{r=(l+k)/2}^{(k)} = \sum s_{\mathbf{a}^l, \mathbf{v}^k} \ \prod_{j=1}^{l} \mathbf{b}_{a_j}^+ \ \prod_{i=1}^{r} \mathbf{b}_{v_i}$ (a_j – произвольно, $v_i{\in}\mathcal{V}$) обозначает ту часть от $\mathbf{S}$, которая имеет *валентный ранг k*. Такое представление для волнового оператора позволяет разбить систему СК уравнений на подсистемы уравнений для кластерных амплитуд с различными валентными рангами, которые решаются рекурсивно, причем в уравнения на амплитуды ранга k (начиная с $\mathbf{S}^{(0)}$) входят только амплитуды с рангами $k'{\leq}k$. Более того, компоненты $\mathbf{S}^{(n)}$ связаны *линейно* с компонентой волнового оператора $\mathbf{U}_n$.

Структура расчета методом СК в пространстве Фока:

I. Первый расчет выполняется для некоторого "ссылочного" состояния системы (нейтрального или ионного), в котором все оболочки *заполнены*.

II. Другие состояния системы получаются за счет добавления в ссылочное состояние или удаления из него одного электрона.
Если (n, m) обозначает сектор с

- n электронами, удаленными из ссылочного состояния, — *"валентными дырками"*,
- m добавленными электронами — *"валентными частицами"*,

то оператор $\mathbf{S}$ может быть записан как $\mathbf{S} = \sum_{n,m} \mathbf{S}^{(n,m)}$.

III. Очень большая система нелинейных СК уравнений разбивается на подсистемы, которые решаются иерархически (в уравнения для $\mathbf{S}^{(n,m)}$ входят только члены $\mathbf{S}^{(k,l)}$ с $k{\le}n$; $l{\le}m$):

- сначала итерируется сектор $\mathbf{S}^{(0,0)}$ до достижения сходимости;
- затем решаются уравнения для $\mathbf{S}^{(0,1)}$ и/или $\mathbf{S}^{(1,0)}$;
- решаются уравнения для $\mathbf{S}^{(0,2)}$, $\mathbf{S}^{(2,0)}$ и/или $\mathbf{S}^{(1,1)}$ и т.д.

IV. При диагонализации $\mathbf{H}^{\mathrm{Ef}}$ сразу же получаются "энергии перехода" по отношению к ссылочному состоянию:

- "энергии перехода" могут быть в том числе потенциалами ионизации, энергиями возбуждения и сродства к электрону;
- все энергии перехода в заданном секторе вычисляются одновременно;
- корреляционные эффекты учитываются как для валентных, так и для остовных электронов (но несколько различными способами).

Достоинства метода СК:

⋆ размерная согласованность метода СК в отличие от КВ и МК ССП, что важно при больших пространствах валентных электронов;

- ⋆ хорошо прослеживается связь с другими корреляционными методами (МЧТВ, КВ и ПАПССП), с которыми он также успешно комбинируется;
- ⋆ при отсутствии проблем со сходимостью, он обычно дает наивысшую точность при аналогичных вычислительных затратах (например, СК-ОД сопоставим по эффективности с КВ-ОДТЧ и ТВ4);
- ⋆ ВФ обладает более компактной (экономичной) параметризацией чем методы МЧТВ, КВ и МКССП.

Недостатки:

- плохо работает при решении нелинейных уравнений СК (уравнений Блоха) с большим модельным пространством $\mathcal{M}_0$, выбор которого играет критическую роль (см. ниже);
- с ростом числа открытых оболочек у ведущей конфигурации искомого состояния эффективность метода СК резко снижается (в отличие от метода КВ).

Наиболее естественный выбор для $\mathcal{M}_0$ — *полное* модельное пространство, т.е. всевозможное распределение электронов по валентным орбиталям. При этом часто возникают "лишние" ("intruder") состояния ($\in \mathcal{M}_0^{\perp}$), с энергиями, которые лежат в диапазоне энергий состояний из модельного пространства $\mathcal{M}_0$. Они разрушают сходимость итерационной процедуры. Можно преодолеть эту проблему за счет использования *неполного* модельного пространства, а также техники сдвига одноэлектронных уровней или методов улучшения сходимости редуцированных линейных уравнений, прямой инверсии в итеративном пространстве и инверсии промежуточной матрицы (см. [150] и ссылки). Другие пути улучшения описания электронной структуры в валентной области — использование концепции промежуточного гамильтониана [37] или комбинирования СК с другими методами [88, 141–143].

Глава 2

Теория СФ РЭПО и оператор ОРЭПО с сепарабельной поправкой

2.1 Теоретические основы согласованного по форме РЭПО

Два ключевых положения лежат в основе метода согласованного по форме РЭПО с радиально-локальным оператором: (**а**) свойство пропорциональности валентных спиноров в остовах тяжелых элементов и (**б**) требование об отсутствии "нефизических" членов РЭПО в валентной области. Рассмотрим эти положения и вытекающие из них следствия.

Пропорциональность валентных спиноров в остовах:

Радиальное уравнение ХФ для атомных спиноров (спин-орбиталей) $\varphi_{n_Q l\pm}(r)$ в двухкомпонентном приближении (для простоты изложения) запишем как

$$\mathbf{F}(\lambda)\varphi^{\lambda}_{n_Q l\pm}(r) = \varepsilon^{\lambda}_{n_Q l\pm}\varphi^{\lambda}_{n_Q l\pm}(r) + \sum_{n_P \neq n_Q} \varepsilon^{\lambda}_{n_P n_Q l\pm}\varphi^{\lambda}_{n_P l\pm}(r) \ , \tag{2.1}$$

где фокиан $\mathbf{F}(\lambda)$ с внешним возмущением $\lambda\mathbf{V}^{\mathrm{ext}}(r)$ ($\|\mathbf{V}^{\mathrm{ext}}\|{\sim}|\varepsilon^0_{n_v l\pm}|$, $|\lambda|{\leq}1$ — варьируемый параметр) может быть представлен в виде:

$$\mathbf{F}(\lambda) = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r}\frac{d}{dr} + \frac{l(l{+}1)}{2r^2} + \mathbf{V}^{\mathrm{nuc}}_{l\pm}(r) + (\mathbf{J} - \mathbf{K}) + \lambda\mathbf{V}^{\mathrm{ext}}(r) \ , \tag{2.2}$$

где $\mathbf{V}^{\mathrm{nuc}}_{l\pm}(r) = -Z/r$ плюс поправки на релятивистские эффекты и конечное ядро (более последовательный учет которых с использованием гамильтониана Дирака не меняет сути результатов). Для валентных и низколежащих виртуальных спиноров, $\varphi^{\lambda}_{n_p l\pm}$, (т.е. включая функции, коррелирующие к валентным состояниям, исключая остовные и коррелирующие к ним функции и игнорируя функции с большими значениями $|\varepsilon_{nl\pm}|$, но имеющие пренебрежимую вероятность нахождения в рассматриваемом остове, $\|\varphi^{\lambda}_{nl\pm}\|_{r\le R_c} \sim 0$) можно пренебречь $\varepsilon^{\lambda}_{n_pl\pm}$ в уравнениях ХФ в остовной области:

$$|\varepsilon^{\lambda}_{n_pl\pm}| \ll |\frac{l(l{+}1)}{2r^2} - \frac{Z - N_e[0{\div}r]}{r}|,\ r{<}R_c\ ; \quad |\varepsilon^{\lambda}_{n_pl\pm}| \ll |\varepsilon^{\lambda}_{n_cl\pm}|\ ,$$

где $\varepsilon_{n_cl\pm}$ — одноэлектронные энергии остовных спиноров. Иными словами, хартри-фоковский потенциал является *жестким* потенциалом в остовной области. В результате мы получаем свойство *пропорциональности*

$$\varphi^{\lambda}_{n_pl\pm}(r) = C^{\lambda}_{n_pl\pm}\ \varphi^{0}_{n_vl\pm}(r)\ , \quad r{\le}R_c\ ; \quad n_v \text{ фиксирован}\ , \tag{2.3}$$

для решений, регулярных в нуле ($r{\to}0$), где $C^{\lambda}_{n_pl\pm}$ — некоторые постоянные, а $\|\varphi^{\lambda}_{n_pl\pm}\|_{r\le R_c}$ малы, но *не пренебрежимы* (см. рис. 2.1). Более того, эффективное ХФ поле $\sim (Z{-}N_e[r])/r$ быстро растет при $r{\to}0$, а изменение в поведении $\varphi^{\lambda}_{nl\pm}$ ($\sim \varphi"/\varphi$) в точке r существенным образом определяется *интегральными свойствами* этого поля в области от 0 до r.

Нефизические члены (Р)ЭПО в валентной области:

Поскольку поведение спиноров $\varphi^{\lambda}_{n_pl\pm}(r)$ может полностью меняться в валентной области ($r{>}R_c$) при переходах между низколежащими электронными состояниями, при образовании химической связи и т.п., *нефизическая* компонента в эффективном гамильтониане (т.е. разность между исходным и эффективным потенциалами, действующими на электрон) должна быть пренебрежима в валентной области для хорошей "*переносимости*" РЭПО на широкий класс физико-химических объектов, если степень изменения электронной структуры в валентной области велика или неизвестна. Другими словами, не только величина, но и функциональная форма потенциала (с вкладами от хартри-фоковского поля остова, взаимодействия с ядром и от внешнего поля), действующего на электрон в валентной области должна быть сохранена. В противном случае, при изменении формы спиноров в этой области действие нефизического потенциала (как линейного оператора) на данное состояние может оказаться неправильным. В частности, если какое-либо физическое взаимодействие в рассматриваемом атоме имеет эффективный радиус R_x существенно превышающий R_c и функциональную зависимость отличную от используемой в эффективном потенциале при $R_c<r<R_x$, то оно должно учитываться в гамильтониане явным образом, а не посредством оператора РЭПО.

2.1.1 Влияние сглаживания спиноров на компоненты РЭПО

Для одноэлектронного гамильтониана с локальным в валентной области потенциалом "согласованность по форме" исходных спиноров и псевдоспиноров является следствием второго положения, поскольку исходные спиноры и псевдоспиноры, при их вычислении от бесконечности ($r=\infty$) до точки $r=R_c$ с совпадающими в этой области потенциалами, очевидно, будут совпадать с точностью до нормировки.

Отсутствие нефизических членов РЭПО в валентной области приводит (с учетом перенормировочного множителя) к согласованности по форме исходных валентных спиноров и соответствующих им псевдоспиноров при $r>R_c$ с хорошей точностью и в многоэлектронных уравнениях ХФ для рассматриваемых эквивалентных атомных конфигураций, поскольку обменная часть взаимодействия между остовными и валентными состояниями в валентной области ($r>R_c$) обычно пренебрежимо мала.

При сглаживании в остове только *одного* спинора из рассматриваемой совокупности для всех $(l\pm)$, например, $\varphi^0_{n_vl\pm}$, необходимо модифицировать исходный фокиан:

$$\mathbf{F}(\lambda{=}0)\varphi^0_{n_vl\pm} \Longrightarrow \widetilde{\mathbf{F}}(\lambda{=}0)\widetilde{\varphi}^0_{n_vl\pm} \equiv \left[\mathbf{F}(\lambda{=}0) + U_{l\pm}(r)\right]\widetilde{\varphi}^0_{n_vl\pm}\ , \qquad (2.4)$$

где РЭПО с компонентами $U_{l\pm}(r)$ должен совпадать с разностью хартри-фоковских потенциалов на исходных спинорах и псевдоспинорах при $r>R_c$, должен сохранять нормировку для $\widetilde{\varphi}^0_{n_vl\pm}$ при совпадении последних с исходными спинорами в валентной области и быть достаточно "жестким" при $r\leq R_c$, чтобы обеспечить хорошую применимость построенного РЭПО к решению достаточно широкого класса задач, когда псевдоспиноры с $\lambda\neq 0$ или $n_p\neq n_v$ также должны воспроизводить исходные спиноры в валентной области с высокой точностью (свойство "переносимости" РЭПО). "Жестскость" РЭПО приводит к сохранению свойства пропорциональности в остове (2.3) и для валентных псевдоспиноров.

Применим те же самые потенциалы для сглаживания других рассматриваемых спиноров с одинаковыми $(l\pm)$, $\varphi_{n_p l\pm}^{\lambda\neq 0}$. Свойство пропорциональности (2.3) для спиноров и соответствующих им псевдоспиноров приводит к корректным условиям ортонормировки для всех построенных псевдоспиноров $\widetilde{\varphi}_{n_p l\pm}^{\lambda\neq 0}$ в остовной области:

$$\langle\widetilde{\varphi}_{n_p l\pm}^{\lambda}|\widetilde{\varphi}_{n_q l\pm}^{\lambda}\rangle_{r\leq R_c} = \langle\varphi_{n_p l\pm}^{\lambda}|\varphi_{n_q l\pm}^{\lambda}\rangle_{r\leq R_c}\ , \tag{2.5}$$

при условии, что они будут также совпадать с исходными спинорами в области $r{\geq}R_c$ (при этом также $\widetilde{\varepsilon}_{n_p l\pm}^{\lambda}{=}\varepsilon_{n_p l\pm}^{\lambda}$, если $\widetilde{\varepsilon}_{n_v l\pm}^{0}{=}\varepsilon_{n_v l\pm}^{0}$). В противном случае, если пропорциональность (2.3) для псевдоспиноров и/или исходных спиноров в остове не выполняется, необходимо генерировать *различные* потенциалы для функций с различными (n_p, λ), чтобы обеспечить соблюдение данными псевдоспинорами условия согласованности по форме.

Таким образом, как следствие пропорциональности в остове спиноров с малой энергией, форма валентных и низколежащих виртуальных спиноров может быть изменена в остовной области, если к исходному гамильтониану будет добавлен линейный *радиально-локальный* эффективный оператор, достаточно *жесткий* в остове и описывающий там изменение формы спиноров.

2.1.2 Принцип Паули по отношению к (занятым) внутренним остовным состояниям

Одна из наиболее важных проблем, которая решается посредством РЭПО, это "учет" принципа запрета Паули для явно рассматриваемых электронов по отношению к состояниям остовных электронов, явно исключенных из расчета с РЭПО. Как показано в параграфе 1.4.1, это может быть осуществлено посредством операторов сдвига одноэлектронных энергий последних в спектр высоковозбужденных состояний. При этом рассматриваемые валентные состояния станут низшими по энергии. Такой способ избежать сваливания валентных электронов в занятые остовные состояния можно назвать “спинорно- (орбитально-)” или “энергетически-заданным”.

Другой способ избежать сваливания валентных электронов в занятые остовные состояния, которые явно исключены из расчета с РЭПО — “пространственно-заданный”. В этом случае могут использоваться достаточно жесткие в остовной ($r<R_c$) области радиально-локальные эффективные потенциалы, не содержащие проекторов на какие-либо остовные состояния. Как показано ранее, свойство пропорциональности валентных псевдоспиноров в остовной области тесно связано с требованием достаточной жесткости компонент РЭПО в остове. Тем самым, использование жестких в остове радиально-локальных РЭПО существенно как для удовлетворения пропорциональности псевдоспиноров в остове, так и для выполнения принципа Паули, а значит жесткие радиально-локальные РЭПО обладают значительно более высокой степенью переносимости, чем мягкие варианты РЭПО. (В сепарабельных ПП эта проблема может быть решена при использовании нескольких потенциалов $U_{nlj}(r)$ для каждой пары l, j.) В случае СФ РЭПО эта идея реализована с помощью потенциалов типа “вращательного барьера”, которые записываются как

$$U_{lj}(r) \ = \ \frac{b_l(b_l+1)}{2r^2} + O(\frac{1}{r}) \ ,$$

эти члены становятся ведущими в компонентах РЭПО при $r \to 0$.

Такой способ “учета принципа Паули” может быть обоснован довольно естественным образом. Средние радиусы остовных спиноров являются в первую очередь функциями от главного квантового числа n, которое можно представить как

$$n = n_r + l + 1 \ ,$$

где радиальное квантовое число n_r соответствует числу узлов радиальной части ψ_{nljm}. Спиноры с максимальным орбитальным моментом в остовной области имеют главное квантовое число

$$n_f^{max} = l_f^{max} + 1 \ ,$$

а их радиальная функция не имеет узлов.

Уравнения ХФ для радиальных частей атомных спиноров с различными орбитальными моментами l отличаются в остове в первую очередь вращательными барьерами $l(l+1)/2r^2$, и именно эти члены приводят к различной пространственной локализации спиноров с одинаковыми n_r. Более того, барьер вида

$$\frac{\gamma(\gamma+1)}{2r^2}, \quad \gamma \geq L \equiv l_f^{max}+1$$

при действии на какой-либо спинор предотвращает его локализацию в рассматриваемой остовной области. Спинор с угловым моментом L и минимальным квантовым числом $n = L{+}1$ имеет средний радиус близкий к среднему радиусу s-спинора с тем же n (и, соответственно, пространственную локализацию в той же области). Таким образом, добавляя члены

$$\frac{b_l(b_l+1)}{2r^2} = \frac{\gamma(\gamma+1)}{2r^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

к потенциалу $U_{lj}(r)$ в остовной области (где γ описывает поведение псевдоспиноров вблизи ядра r^γ), можно эффективно контролировать локализацию соответствующих псевдоспиноров и, тем самым, при помощи вращательного барьера с подгоночным параметром b_l (также важен выбор R_c, см. выражение (2.6)) может быть приближенно "выполнен" принцип Паули по отношению к удаленным из расчета с РЭПО остовным состояниям.

В случае, когда внешние остовные электроны явно включены в расчет, поведение компонент РЭПО имеет вид const/r^2 во внутренней остовной области и N_{core}/r во внешней остовной и валентной областях. В логарифмической шкале по r, в которой эти области имеют сопоставимые размеры (см. рис. 2.5), аналитическая форма компонент РЭПО может быть представлена в грубом приближении как

$$U_{lj}(r) \approx \frac{N_{core}}{r} + \frac{b_l(b_l+1)}{2r^2} \cdot \Theta(R_c - r)\ , \tag{2.6}$$

где $\Theta(R_c{-}r)$ — стандартная ступенчатая функция Хэвисайда. Первый член в (2.6) описывает главный вклад от кулоновского взаимодействия между явно включенными в расчет ВОВ электронами и исключенными из него ИО электронами. Второй член включает дополнительный вращательный барьер, когда включенные в расчет электроны проникают во внутренний остов. Этот барьер обычно не добавляется для электронов, находящихся в состояниях с орбитальным моментом бóльшим чем l_f^{max}, поскольку для них ортогональность к ИО состояниям выполняется автоматически.

Зависимость эффективных потенциалов от выбора γ в диапазоне $\gamma = l \div L$ (где l — орбитальное квантовое число рассматриваемого спинора) была исследована в работе [151] (см. также [85]). Был сделан вывод о том, что оптимальным выбором является $\gamma \sim L$.

Рассмотрим матричные элементы оператора РЭПО с такими псевдоспинорами, $\widetilde{\psi}_{n_f ljm}$, которые имеют большой вклад от исходных спиноров $\psi_{n_f ljm}$. В этом случае наибольший вклад в данный матричный элемент обусловлен членом

$$|\langle\widetilde{\psi}_{n_f ljm}|\psi_{n_f ljm}\rangle|^2 \int_{|\vec{r}|\le R_c} \psi^*_{n_f ljm} \, \frac{b_l(b_l+1)}{2r^2}\psi_{n_f ljm}\, d\tau \tag{2.7}$$

с

$$|\langle\widetilde{\psi}_{n_f ljm}|\psi_{n_f ljm}\rangle| \approx 1 \; .$$

Ясно, что этот член приводит к большой положительной энергии по сравнению с валентными энергиями и энергиями связи. Поэтому примешивание ИО состояний к состояниям явно включенных в расчет электронов, когда замораживание остова является хорошим приближением, будет несущественным.

2.2 Схема генерации ОРЭПО с сепарабельной поправкой

Из теории СФ РЭПО ясно, что с увеличением $|\varepsilon_{nlj}|$ свойство пропорциональности спиноров $\varphi_{n_c lj}(r)$ в остове может нарушаться при некотором требуемом уровне точности расчетов. В этом случае, в первую очередь для внешних остовных псевдоспиноров (а затем для функций, описывающих наиболее важные корреляционные эффекты ВО состояний, так как их учет дает вклад в энергию системы в более высоких порядках теории возмущений), нужно использовать эффективные потенциалы, которые отличаются от потенциалов для валентных псевдоспиноров. Это обстоятельство учитывается в методе Обобщенного РЭПО, к описанию которого мы и переходим.

Схема построения ОРЭПО была развита в работах [81–84], она основана на схеме генерации РЭПО, предложенной в работах [52, 57, 59, 152, 153]. Ее главное отличие от схемы построения полулокального РЭПО заключается в том, что в ней одновременно используются как валентные, так и внешние остовные псевдоспиноры для построения компонент ОРЭПО, при этом к стандартному радиально-локальному оператору РЭПО добавляются нелокальные (сепарабельные) члены. Некоторые отличия существуют также и в процедуре сглаживания спиноров по сравнению со схемой, предложенной в работе [57]. (Одним из наиболее важных условий является генерация гладких потенциалов с наименьшими возможными радиусами сглаживания. Мы не требуем, чтобы псевдоспиноры имели не более двух изгибов, как это сделано в работе [57], см., в частности, работу [154] и ниже изложенное описание других особенностей генерации ОРЭПО. Существенно изменена также процедура аппроксимации численных потенциалов гауссовыми функциями.)

Основными этапами построения ОРЭПО являются следующие:

1. Выполняется полноэлектронный численный релятивистский расчет моделируемого состояния данного атома, которое обычно выбирается вблизи основного состояния. Для этой цели нами использовался пакет программ HFD [155, 156] для атомных численных расчетов методом ДХФ.

   В результате этого расчета получаются четырехкомпонентные дираковские спиноры и соответствующие им одноэлектронные энергии ε_{nlj}. Далее необходимо определить, какие электроны будут явно включены в расчеты с эффективным потенциалом, а какие будут исключены из них. Это делается на основе двух критериев (см. Введение): среднего радиуса спиноров (этот критерий является главным) и их одноэлектронных энергий. Согласно этим критериям, все спиноры разбиваются на группы таким образом, чтобы относящиеся к разным группам спиноры имели бы существенно разные средние радиусы и одноэлектронные энергии. В результате атом будет иметь несколько остовных групп электронов и одну самую внешнюю — валентную группу электронов.

2. Затем выполняется построение псевдоспиноров $\widetilde{\varphi}_{nlj}(r)$ сглаживанием осцилляций радиальных частей больших компонент $P_{nlj}(r)$ валентных и внешних остовных спиноров во внутренней остовной области таким образом, чтобы самые внутренние из них стали безузловыми, следующие сохранили один последний узел и т.д. (см. рис. 2.4). Сглаживание выполняется с использованием следующих условий:

$$\widetilde{\varphi}_{nlj}(r) = \begin{cases} P_{nlj}(r), & r \geq R_c, \\ f(r) = r^{\gamma} \sum_{i=0}^{5} a_i r^i, & r < R_c, \end{cases} \tag{2.8}$$

$$l = 0, 1, \ldots, L, \quad j = |l \pm \tfrac{1}{2}|, \quad n = n_c, n_c', \ldots, n_v,$$

где L на единицу больше максимального орбитального квантового числа для внутренних остовных электронов, исключаемых из расчета с ОРЭПО. Ведущая степень полинома γ обычно выбирается близкой к L, чтобы гарантировать достаточное выталкивание ВОВ электронов из внутренней остовной области (см. раздел 2.1.2). Коэффициенты a_i определяются исходя из следующих условий:

- ортонормированности псевдоспиноров $\widetilde{\varphi}_{nlj}$ (на практике условие ортогональности ВО и В псевдоспиноров приводит к довольно сингулярным потенциалам, и они не удовлетворяются строго на стадии генерации потенциалов, поэтому выбирается некоторое компромисное решение между “достаточно гладкими” и “достаточно точными” потенциалами для того, чтобы использовать их в дальнейших молекулярных расчетах эффективным образом, в которых ВОВ псевдоспиноры конечно же ортогональны);
- сшивания в точке R_c функции f и большой компоненты спинора P_{nlj}, а также их первых четырех производных (что важно для гладкой формы потенциала, т.к. формула для его получения содержит вторую производную от псевдоспинора);

- функция f должна быть гладкой и безузловой;
- функция $\widetilde{\varphi}_{nlj}$ должна обеспечивать достаточно гладкую форму потенциала.

Точка сшивания R_c выбирается вблизи такого экстремума спинора (радиальной части его большой компоненты), чтобы соответствующий ему псевдоспинор имел определенное ранее число узлов. Точки R_c для различных спиноров должны быть выбраны достаточно близко друг к другу для получения гладкой формы потенциалов, тем более, что точность ОРЭПО главным образом определяется потенциалом с самым большим R_c.

3. Численные потенциалы U_{nlj} строятся для каждого $l = 0, \ldots, L$ и $j = |l \pm \frac{1}{2}|$ для ВО и В псевдоспиноров, так что $\widetilde{\varphi}_{nlj}$ являются решениями уравнения ХФ нерелятивистского типа, но в jj-схеме связи для "псевдоатома" с удаленными ИО спинорами:

$$\begin{aligned} U_{nlj}(r) &= \widetilde{\varphi}^{-1}_{nlj}(r)\Big[\Big(\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} - \widetilde{\mathbf{J}}(r) + \widetilde{\mathbf{K}}(r) \\ &+ \varepsilon_{nlj}\Big)\widetilde{\varphi}_{nlj}(r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon'_{n'nlj}\widetilde{\varphi}_{n'lj}(r)\Big], \end{aligned} \tag{2.9}$$

где Z — заряд ядра, $\widetilde{\mathbf{J}}$ и $\widetilde{\mathbf{K}}$ — операторы кулоновского и обменного взаимодействия, вычисленные с псевдоспинорами, ε_{nlj} — одноэлектронные энергии соответствующего спинора, а $\varepsilon'_{n'nlj}$ — недиагональные множители Лагранжа (которые вычисляются с учетом условий ортогональности псевдоспиноров).

В случае псевдоспинора с узлом потенциал получается сингулярным, т.к. нули числителя и знаменателя в формуле (2.9), как правило, не совпадают. Однако, в работе [81] показано, что эти нули близки друг к другу, и наиболее естественным решением этой проблемы является интерполяция сингулярного потенциала вблизи узла псевдоспинора. Ошибка воспроизведения одноэлектронной энергии из-за интерполяции может быть сделана достаточно малой, поскольку псевдоспиноры малы вблизи узла, а позиция самого узла лишь незначительно меняется при образовании химической связи и/или при возбуждении в низколежащие состояния. Она не превышает ошибок аппроксимации ОРЭПО, обусловленных сглаживанием ВОВ спиноров и приближенного описания взаимодействий с ИО электронами [83]. Оператор ОРЭПО записывается в эрмитовой форме следующим образом (обоснование формы этого оператора приводится ниже):

$$\begin{aligned}
\mathbf{U} &= U_{n_vLJ}(r) + \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{n_vlj}(r) - U_{n_vLJ}(r)]\mathbf{P}_{lj} \\
&+ \sum_{n_c} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \{[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj} \\
&+ \widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]\} \qquad (2.10) \\
&- \sum_{n_c,n_c'} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}\Big[\frac{U_{n_clj}(r) + U_{n_c'lj}(r)}{2} - U_{n_vlj}(r)\Big]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_c'lj} \ ,
\end{aligned}$$

где

$$\mathbf{P}_{lj} = \sum_{m=-j}^{j} |ljm\rangle\langle ljm| \ ,$$

$$\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj} = \sum_{m=-j}^{j} |\widetilde{n_cljm}\rangle\langle\widetilde{n_cljm}| \ ,$$

$|ljm\rangle\langle ljm|$ — проекция на двухкомпонентную спин-угловую функцию χ_{ljm} , $|\widetilde{n_cljm}\rangle\langle\widetilde{n_cljm}|$ — проекция на ВО псевдоспиноры $\widetilde{\psi}_{n_cljm}$ и $J{=}L{+}1/2$. Таким образом, одноэлектронный гамильтониан Дирака замещается стандартным нерелятивистским гамильтонианом с ОРЭПО, а малые компоненты исключаются явно из последующих расчетов с ОРЭПО. Такая замена может быть сделана с сохранением высокой вычислительной точности (см. таблицы ниже) при условии, что амплитуды малых компонент достаточно малы в ВО и В областях.

4. Для большинства приложений удобно отделить усредненную по спину и зависящую от спина (спин-орбитальную) части ОРЭПО оператора (см. раздел 2.4). При использовании в молекулярных расчетах с базисом гауссовых функций численные потенциалы

представляются в следующем виде:

$$
\begin{array}{ll}
[U^{AREP}_{n_vL}(r) - N_{core}/r]r^2, & \\[2ex]
[U^{AREP}_{n_vl}(r) - U^{AREP}_{n_vL}(r)]r^2, & l = 0, \ldots, L-1, \\[2ex]
\Delta U_{n_vl}(r) r^2, & l = 1, \ldots, L, \\[2ex]
[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]r^2, & n_c = n'_c, n''_c, \ldots, \quad l = 0, \ldots, L, \\
 & j = |l \pm \frac{1}{2}|,
\end{array}
\tag{2.11}
$$

где

$$
U^{AREP}_{n_vl}(r) = \frac{l+1}{2l+1} U_{n_vl+}(r) + \frac{l}{2l+1} U_{n_vl-}(r),
$$

$$
\Delta U_{n_vl}(r) = U_{n_vl+}(r) - U_{n_vl-}(r),
$$

$$
l\pm \equiv \ \{l,\ j\!=\!l \pm 1/2\},
$$

и N_{core} — число ИО электронов. Потенциалы в (2.11) аппроксимируются гауссианами, которые обычно выбираются в виде

$$
\sum_i c_i r^{k_i} \exp(-\alpha_i r^2) \tag{2.12}
$$

со степенями $k_i = 0, 1,$ или 2. Численные псевдоспиноры аппроксимируются гауссианами в форме

$$
\widetilde{\varphi}_{nlj}(r) = r^l \sum_i c_i M_i \exp(-\alpha_i r^2), \tag{2.13}
$$

где M_i — нормировочные множители (заметим, что было бы более естественно использовать гауссианы с поведением r^L в выражении (2.13) с учетом поведения псевдоспиноров вблизи ядра).

2.3 Оператор ОРЭПО в спинорном представлении

Очевидно, что различные компоненты потенциалов будут генерироваться с использованием формулы (2.9) для различных псевдоспиноров $\widetilde{\varphi}_{nlj}$, и оператор ОРЭПО $\mathbf{U}$ должен быть сконструирован таким образом, чтобы его действие на конкретный псевдоспинор $\widetilde{\varphi}_{nlj}$ совпадало с действием соответствующего ему потенциала U_{nlj}. В неэрмитовой (правосторонней) форме его можно представить как

$$
\mathbf{U} = \sum_n \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} U_{nlj}(r) \widetilde{\mathbf{P}}_{nlj} \ , \tag{2.14}
$$

$$
\widetilde{\mathbf{P}}_{nlj} = \sum_{m=-j}^{j} |\widetilde{nljm}\rangle\langle\widetilde{nljm}| \ ,
$$

$$
n = n_c, n_c', \ldots, n_v, n_a, n_a', \ldots ,
$$

где $|\widetilde{nljm}\rangle\langle\widetilde{nljm}|$ — проектор на псевдоспинор $\tilde{\psi}_{nljm}$, а индекс n пробегает по ВОВ и виртуальным псевдоспинорам. Непосредственное использование формулы (2.14) приводит к серьезным вычислительным издержкам, поскольку она включает суммирование по всем индексам n и l (которых, вообще говоря бесконечное число). Однако, компоненты ОРЭПО обладают свойствами, которые позволяют избежать суммирования по всем индексам в расчетах матричных элементов оператора ОРЭПО. Заметим, что потенциалы U_{nlj} содержат вклады от кулоновского и обменного взаимодействия с остовом, вклады от сглаживания спиноров и от релятивистских эффектов (как результат замены исходного гамильтониана Дирака на гамильтониан нерелятивистского типа).

Рассмотрим свойства компонент $U_{nlj}(r)$, имеющие важное значение для понимания особенностей варианта метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой, более подробно.

В разделе 2.1.2 показано, что псевдоспиноры с различными $l < L$ сглаживаются существенно различным образом и релятивистские эффекты для ВОВ электронов с различными квантовыми числами j также существенно различаются из-за спин-орбитального взаимодействия, поэтому и компоненты ОРЭПО для таких псевдоспиноров будут заметно различаться [59, 85, 152]:

$$
U_{nlj}(r) \neq U_{n'l'j'}(r), \quad \text{если} \ \ j{\neq}j' \ \text{или} \ l{\neq}l', \quad \text{для} \ \ l{<}L \ \text{или} \ l'{<}L \ . \tag{2.15}
$$

Спиноры с квантовыми числами $l \geq L$ не имеют узлов в ИО области и, соответственно, нет необходимости их сглаживать. Отличие в прямых релятивистских эффектах для них достаточно мало, поскольку электроны в этих состояниях имеют пренебрежимую вероятность нахождения вблизи собственного ядра, поэтому кулоновское и обменное взаимодействие с ИО состояниями для них дает основной вклад в потенциал. Причем вклад от кулоновской части одинаков для всех состояний с $l \geq L$, а обменное взаимодействие между ВОВ и ИО электронами существенно меньше из-за их локализации в разных пространственных областях. Таким образом, получаем [59, 152]:

$$U_{nlj}(r) \approx U_{n_vLJ}(r) \quad \text{для } l > L. \tag{2.16}$$

Для $r{\geq}R_{\rm c}$, пренебрегая погрешностями сглаживания сингулярности в точке узла $r{=}R_n$ и релятивистскими поправками, можно написать:

$$U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r) \ = \ \frac{\Delta\mathbf{K}_< \, P_{n_clj}(r)}{P_{n_clj}} \ - \ \frac{\Delta\mathbf{K}_< \, P_{n_vlj}(r)}{P_{n_vlj}} \ , \tag{2.17}$$

где

$$\Delta\mathbf{K}_< \, P_{nlj}(r) \ \equiv \ (\widetilde{\mathbf{K}}_< - \mathbf{K}_<) \, P_{nlj}(r) \ = \sum_{n_wl_wj_w;l'} I_{l'}(l_wj_w;lj) \tag{2.18}$$

$$\times \int\limits_{r'=0}^{R_c} \left[\widetilde{\phi}^\dagger_{n_wl_wj_w}(r')\widetilde{\phi}_{nlj}(r') - P^\dagger_{n_wl_wj_w}(r')P_{nlj}(r')\right](r')^{l'+2}dr' \times \frac{P_{n_wl_wj_w}(r)}{r^{l'+1}}$$

$$- \sum_{n_fl_fj_f;l'} I_{l'}(l_fj_f;lj) \int\limits_{r'=0}^{R_c} \left[P^\dagger_{n_fl_fj_f}(r')P_{nlj}(r')\right](r')^{l'+2}dr' \times \frac{P_{n_fl_fj_f}(r)}{r^{l'+1}} \ ,$$

$I_{l'}(l_wj_w;lj)$ — спин-угловая часть, которая появляется за счет суммирования по спин-угловым индексам занятых одноэлектронных состояний (w); $l'{>}0$. В результате функционал

$$\mathcal{F}_{nn'}(R) \ = \ \int\limits_{R\geq R_c}^{\infty} P^\dagger_{nlj}(r)[U_{n_clj}(r) - U_{n_vlj}(r)]P_{n'lj}(r)r^2dr$$

может достигать довольно больших значений (например, для компонент ОРЭПО атома ртути [83, 84], — 300 см$^{-1}$ при некоторых значениях R из интервала $R_c{<}R{<}\infty$, когда $n, n'{=}n_v$). Таким образом, пренебрежение в одноэлектронной части гамильтониана разностью между потенциалами $U_{n_clj}(r)$ и $U_{n_vlj}(r)$ при достаточно больших возмущениях в валентной области атома (из-за возбуждений, образования химической связи и т.п.) может приводить к ошибкам, которые не позволят достигать химической точности расчета энергетических свойств. В частности, при использовании радиально-локальных "ионных" РЭПО (см. [83, 84]) вычисление одноэлектронных матричных элементов типа $\langle\widetilde{\psi}_{n_v ljm}|\mathbf{U}|\widetilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle$ будет сводиться при $r{\geq}R_{\rm c}$ к матричным элементам

$$\int\limits_{R_{\rm c}}^{\infty} P^{\dagger}_{n_v lj}(r) U_{n_c lj}(r) P_{n_a lj}(r) r^2 dr \ ,$$

что и означает пренебрежение разностью между компонентами $U_{n_c lj}(r)$ и $U_{n_v lj}(r)$.

Рассмотрим теперь особенности поведения компонент ОРЭПО с разными n при $r{\leq}R_{\rm c}$. ВО и В спиноры имеют существенно различное поведение в области вблизи точки сшивки $R_{\rm c}$, которая обычно близка к точке последнего максимума самого внутреннего ВО спинора, из-за условия ортогональности. Поэтому они не могут быть сглажены вместе со вторыми производными "одинаковым образом". Поскольку формула (2.9) включает отношение второй производной псевдоспинора к самому псевдоспинору, эффективные потенциалы, построенные для ВОВ псевдоспиноров будут отличаться в области $r{\leq}R_{\rm c}$ (см. рис. 2.5):

$$U_{n_c lj}(r) \neq U_{n_v lj}(r) \quad \text{для } l < L \ . \tag{2.19}$$

Представляющая интерес часть этой разницы локализована в малой области вблизи $R_{\rm c}$ и она может быть представлена как [83]

$$\begin{aligned} U_{n_c lj}(r) - U_{n_v lj}(r) \ \approx \ & -\frac{1}{2}\left\{\frac{[rP_{n_c lj}(r)]''}{rP_{n_c lj}(r)} - \frac{[r\widetilde{\varphi}_{n_c lj}(r)]''}{r\widetilde{\varphi}_{n_c lj}(r)}\right. \\ & \left. - \ \frac{[rP_{n_v lj}(r)]''}{rP_{n_v lj}(r)} + \frac{[r\widetilde{\varphi}_{n_v lj}(r)]''}{r\widetilde{\varphi}_{n_v lj}(r)}\right\} . \end{aligned}$$

(Это выражение может быть получено при пренебрежении недиагональными множителями Лагранжа ($|\varepsilon_{n'nlj}| \ll |\varepsilon_{nlj}|$) и обменного взаимодействия ($K \ll J$). Можно использовать уравнение ДХФ для ε_{nlj} в нерелятивистском пределе $c \to \infty$, т.е. пренебречь разностью в релятивистских эффектах для ВО и В электронов для того, чтобы подставить $\varepsilon_{n_c lj}$ и $\varepsilon_{n_v lj}$ в уравнения (2.9) для $U_{n_c lj}$ и $U_{n_v lj}$.)

Аналогичным образом потенциалы, построенные для различных ВО псевдоспиноров также отличаются когда несколько ВО оболочек с одинаковыми l и j включены в процедуру генерации ОРЭПО:

$$U_{n_c lj}(r) \neq U_{n'_c lj}(r) \ , \quad \text{если} \ \ n_c \neq n'_c \ , \quad \text{для } l < L \ . \tag{2.20}$$

Поскольку валентные и низколежащие виртуальные спиноры с одинаковыми l и j имеют очень сходное (пропорциональное) поведение в области сглаживания, $r{<}R_c$, (см. раздел 2.1), они могут быть сглажены единообразно и потенциалы для них будут практически совпадать [83]:

$$U_{n_v lj}(r) \approx U_{n_a lj}(r) \quad \text{для } l \leq L \ . \tag{2.21}$$

В результате оператор ОРЭПО (2.14) может быть переписан (подобно оператору, представленному в [81] для нерелятивистского случая) в следующей (неэрмитовой) форме:

$$\begin{aligned} \mathbf{U} \ \simeq \ & U_{n_v LJ}(r) + \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{n_v lj}(r) - U_{n_v LJ}(r)] \mathbf{P}_{lj} \\ + \ & \sum_{n_c} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{n_c lj}(r) - U_{n_v lj}(r)] \widetilde{\mathbf{P}}_{n_c lj} \ . \end{aligned} \tag{2.22}$$

Однако, ОРЭПО в (2.22) может быть корректно использован только как правосторонний оператор и, хотя его отличие от эрмитово-сопряженного оператора на пространстве состояний, представляющих практический интерес не так уж и велико (см. свойство (2.23), доказанное ниже) его область применимости все же ограничена.

Перепишем оператор ОРЭПО в эрмитовой форме. Для этого сначала докажем важное свойство для матричных элементов компонент ОРЭПО. Рассмотрим

$$\langle \Delta U \rangle_{nn'lj} = \langle \tilde{\varphi}_{nlj} | U_{nlj} - U_{n'lj} | \tilde{\varphi}_{n'lj} \rangle \ .$$

Подставим в этот матричный элемент выражения для потенциалов (2.9):

$$\langle \Delta U \rangle_{nn'lj} =$$

$$\Big\langle \tilde\varphi_{n'lj}\Big|\Big[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{2r^2}+\frac{Z}{r}-\tilde{\mathbf{J}}+\tilde{\mathbf{K}}+\varepsilon_{nlj}\Big]\tilde\varphi_{nlj}+\sum_{n''\neq n}\varepsilon_{n''nlj}\tilde\varphi_{n''lj}\Big\rangle -$$

$$\Big\langle \tilde\varphi_{nlj}\Big|\Big[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{2r^2}+\frac{Z}{r}-\tilde{\mathbf{J}}+\tilde{\mathbf{K}}+\varepsilon_{n'lj}\Big]\tilde\varphi_{n'lj}+\sum_{n''\neq n'}\varepsilon_{n''n'lj}\tilde\varphi_{n''lj}\Big\rangle ,$$

и, после сокращения членов с противоположными знаками с учетом того, что $\langle\tilde\varphi_{nlj}|\tilde\varphi_{n'lj}\rangle = \delta_{nn'}$, получаем:

$$\langle\Delta U\rangle_{nn'lj} = (\varepsilon_{nlj}-\varepsilon_{n'lj})\langle\tilde\varphi_{n'lj}|\tilde\varphi_{nlj}\rangle \ .$$

Если $n = n'$, это выражение равно нулю из-за первого множителя, а если $n \neq n'$, оно зануляется из-за ортогональности псевдоспиноров. Таким образом, получаем

$$\langle\tilde\varphi_{nlj}|U_{nlj}-U_{n'lj}|\tilde\varphi_{n'lj}\rangle = 0 \ . \qquad (2.23)$$

С помощью этого свойства оператор (2.14) может быть заменен эрмитовым оператором (2.10):

$$\begin{aligned}
\mathbf{U} \ &\simeq\ U_{n_vLJ}(r)+\sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}[U_{n_vlj}(r)-U_{n_vLJ}(r)]\mathbf{P}_{lj}\\
&+\ \sum_{n_c}\sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}\{[U_{n_clj}(r)-U_{n_vlj}(r)]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}+\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}[U_{n_clj}(r)-U_{n_vlj}(r)]\}\\
&-\ \sum_{n_c,n'_c}\sum_{l=0}^{L}\sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2}\widetilde{\mathbf{P}}_{n_clj}\Big[\frac{U_{n_clj}(r)+U_{n'_clj}(r)}{2}-U_{n_vlj}(r)\Big]\widetilde{\mathbf{P}}_{n'_clj} \ . \qquad (2.24)
\end{aligned}$$

Можно показать, что действие этого оператора на локализованные в ВОВ области псевдоспиноры эквивалентно (с требуемой точностью) действию соответствующих им потенциалов. Для $l \le L$ имеем:

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle \ &=\ U_{n_vLJ}|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle+[U_{n_vlj}-U_{n_vLJ}]|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle+[U_{n_clj}-U_{n_vlj}]|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle\\
&+\ \sum_{n'_c}|\tilde\psi_{n'_cljm}\rangle\langle\tilde\psi_{n'_cljm}|[U_{n'_clj}-U_{n_vlj}]|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle\\
&-\ \sum_{n'_c}|\tilde\psi_{n'_cljm}\rangle\langle\tilde\psi_{n'_cljm}|\Big[\frac{U_{n_clj}+U_{n'_clj}}{2}-U_{n_vlj}\Big]|\tilde\psi_{n_cljm}\rangle
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= U_{n_c lj}|\tilde{\psi}_{n_c ljm}\rangle \ , \\
\mathbf{U}|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle &= U_{n_v LJ}|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle + [U_{n_v lj} - U_{n_v LJ}]|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle \\
&+ \sum_{n'_c}|\tilde{\psi}_{n'_c ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n'_c ljm}|[U_{n'_c lj} - U_{n_v lj}]|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle = U_{n_v lj}|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle, \\
\mathbf{U}|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle &= U_{n_v LJ}|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle + [U_{n_v lj} - U_{n_v LJ}]|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle \\
&+ \sum_{n'_c}|\tilde{\psi}_{n'_c ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n'_c ljm}|[U_{n'_c lj} - U_{n_v lj}]|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle \\
&= \Big[\Big(1 - |\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n_v ljm}| - \sum_{n'_c}|\tilde{\psi}_{n'_c ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n'_c ljm}|\Big)U_{n_v lj} \\
&+ \Big(|\tilde{\psi}_{n_v ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n_v ljm}| + \sum_{n'_c}|\tilde{\psi}_{n'_c ljm}\rangle\langle\tilde{\psi}_{n'_c ljm}|\Big)U_{n_a lj}\Big]|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle \\
&\simeq U_{n_a lj}|\tilde{\psi}_{n_a ljm}\rangle \ ,
\end{aligned}
$$

и для $l > L$:

$$
\mathbf{U}|\tilde{\psi}_{nljm}\rangle = U_{n_v LJ}|\tilde{\psi}_{nljm}\rangle \approx U_{nlj}|\tilde{\psi}_{nljm}\rangle \ ,
$$

где использованы свойства (2.16), (2.21), (2.23) и ортогональность псевдоспиноров.

Оператор ОРЭПО в форме (2.10) может быть эффективно использован в расчетах на базисе спиноров.

Заметим, что нелокальные члены ОРЭПО с проекторами на наиболее важные корреляционные функции $\tilde{\varphi}^{corr}_{n_x l\pm;n_k l_k\pm}(r)$ (где $x = c, v$) (3.40), локализованные главным образом во внешней остовной и валентной областях с построенными для них потенциалами $U^{corr}_{n_k l_k\pm}(r)$ могут быть включены в выражение (2.24) для оператора ОРЭПО вместе с проекторами на внешние остовные спиноры. Очевидно также, что компоненты ОРЭПО с проекторами на те ВО псевдоспиноры, которые заморожены в расчетах с данным ОРЭПО (см. также раздел 3.3), могут быть исключены из выражения (2.24).

Нужно также отметить, что хотя выражение для ОРЭПО является заметно более сложным по форме, чем для радиально-локального оператора, все же основное время в расчете молекулярных матричных элементов ОРЭПО занимают вычисления с его радиально-локальной частью, а не с нелокальными членами. Таким образом, вычислительные усложнения, связанные с использованием ОРЭПО по сравнению со стандартными РЭПО, незначительны, если сравнимое число гауссиан используется для аппроксимации компонент полулокальной части рассматриваемых эффективных потенциалов. Более того, наиболее трудоемким местом в расчетах матричных элементов молекулярного гамильтониана с любым из известных вариантов РЭПО (и с соразмерным по точности одноэлектронным базисом), в которых оператор кулоновского межэлектронного взаимодействия используется явным образом, всегда является расчет двухэлектронных интегралов.

2.3.1 Расчеты атомов Hg и Pb методами РСК-ОД и ТВ2/КВ

Точность приближений ОРЭПО и РЭПО других групп была протестирована во многих атомных расчетах [83–90, 122], выполненных в схеме jj-связи в сравнении с полноэлектронными четырехкомпонентными релятивистскими расчетами с использованием пакетов программ GRECP/HFJ [83, 156, 157], HFD/CI [155, 156], RCC-SD [158] и PT2/CI [140].

В отличие от молекулярных, атомные расчеты обладают тем преимуществом, что они могут быть выполнены с использованием заметно бо́льшего (более гибкого) одноэлектронного базиса и уровня учета межэлектронной корреляции, и в то же время требования, предъявляемые к вычислительным ресурсам и быстродействию компьютера, могут быть на один-два порядка меньше. В частности, в расчетах атомов и ионов ртути [87, 147] и свинца [88], выполненных нашей группой, использовались базисы численных (конечно-разностных) спиноров с гармониками вплоть до h-типа и применялись корреляционные методы РСК с однократными и двукратными кластерными амплитудами [16, 159] (см. раздел 1.6.3) и ТВ2/КВ [140] (см. раздел 1.6.2). Погрешности (О)РЭПО при воспроизведении полноэлектронных РСК-ОД энергий перехода в ртути с учетом корреляций 20 внешних электронов и использованием эквивалентных корреляционных ОК-базисов $[7, 9, 8, 6, 7, 7]$ (см. параграф 1.5.3 и раздел 5.1) представлены в таблице 2.3 (более детально результаты представлены в работе [87]). Максимальная абсолютная погрешность воспроизведения ДК/РСК-ОД энергий перехода с возбуждением или ионизацией одного электрона — 94 см$^{-1}$ для ОРЭПО [83], 729 см$^{-1}$ для РЭПО Росса *и др.* [160] и

1747 см$^{-1}$ для фитированного по энергии ПП штуттгартской группы [64]. Одинаковое число электронов, 20, явно включено в расчет во всех тестируемых эффективных потенциалах. Бо́льшие ошибки для РЭПО [160] и ПП [64] объясняются главным образом пренебрежением разностями между внешним остовными и валентными потенциалами, как это теоретически проанализировано выше (см. также работы [83, 85]).

Расчеты энергий перехода в атоме свинца выполнялись для пяти наинизших состояний в работе [88] (см. таблицы 2.5 и 2.4) с использованием как комбинированного метода ТВ2/КВ, так и метода РСК-ОД на базисах четырехкомпонентных релятивистских спиноров и двухкомпонентных псевдоспиноров. В последнем случае использовались 22-электронные ОРЭПО и РЭПО Христиансена *и др.* [161]. Хотя при расчете нейтрального атома свинца точность ОРЭПО в среднем только в 1.5 выше, чем точность РЭПО Христиансена *и др.*, в расчетах Pb^{2+} погрешности последнего более чем в 10 раз превосходят ошибки ОРЭПО, что указывает на довольно плохое описание $6s$-оболочки посредством полулокального РЭПО.

2.4 Оператор ОРЭПО в спин-орбитальном представлении

Применяя ОРЭПО в молекулярных расчетах на спин-орбитальном базисе (см. главу 1), который, будучи более экономичным, используется в большинстве программ для молекулярных расчетов с РЭПО, оператор ОРЭПО (2.10) нужно переписать в спин-орбитальном представлении, что можно осуществить с использованием преобразования, предложенного в работе [61].

Компоненты усредненной по спину части оператора ОРЭПО называются *усредненными релятивистскими эффективными потенциалами* (УРЭП) и записываются в форме [60, 84]

$$U^{AREP}_{n_v l}(r) = \frac{l+1}{2l+1} U_{n_v l+}(r) + \frac{l}{2l+1} U_{n_v l-}(r) \ ,$$

$$\mathbf{U}^{AREP}_{n_c l}(r) = \frac{l+1}{2l+1} \mathbf{V}_{n_c n_v l+}(r) + \frac{l}{2l+1} \mathbf{V}_{n_c n_v l-}(r) \ ,$$

$$\begin{aligned}\mathbf{V}_{n_c n_v lj}(r) &= [U_{n_c lj}(r) - U_{n_v lj}(r)]\widetilde{\mathbf{P}}_{n_c lj}(r) + \widetilde{\mathbf{P}}_{n_c lj}(r)[U_{n_c lj}(r) - U_{n_v lj}(r)] \\ &- \sum_{n'_c} \widetilde{\mathbf{P}}_{n_c lj}(r)\Big[\frac{U_{n_c lj}(r) + U_{n'_c lj}(r)}{2} - U_{n_v lj}(r)\Big]\widetilde{\mathbf{P}}_{n'_c lj}(r) \ ,\end{aligned}$$

где $\widetilde{\mathbf{P}}_{n_c lj}(r)$ — радиальный проектор на ВО псевдоспиноры $\tilde{\varphi}_{n_c lj}(r)$. Очевидно, что эти компоненты могут быть использованы (как и нерелятивистские обобщенные ЭПО) в программах для молекулярных расчетов без учета зависящих от спина релятивистских эффектов.

Компоненты оператора эффективного спин-орбитального взаимодействия, который также возникает с использованием преобразования [61], называются *эффективными спин-орбитальными потенциалами* (ЭСОП), они могут быть записаны как [84]

$$\Delta U_{n_v l}(r) = U_{n_v l+}(r) - U_{n_v l-}(r) \ ,$$
$$\Delta \mathbf{U}_{n_c l}(r) = \mathbf{V}_{n_c n_v l+}(r) - \mathbf{V}_{n_c n_v l-}(r) \ ,$$
$$\mathbf{U}^{ESOP}_{nl} = \frac{2\Delta \mathbf{U}_{nl}(r)}{2l+1}\mathbf{P}_l \vec{\mathbf{l}}\vec{\mathbf{s}},$$
$$\mathbf{P}_l = \sum_{m=-l}^{l} |lm\rangle\langle lm| \ ,$$

где $|lm\rangle\langle lm|$ — проектор на сферические функции Y_{lm}.

Пренебрегая разностью между $U^{AREP}_{n_v L}$ и $U_{n_v LJ}$ для виртуальных псевдоспиноров $l > L$ (см. доказательство свойства (2.16)), оператор ОРЭПО (2.10) переписывается в форме [84]

$$\begin{aligned}\mathbf{U} &\simeq U^{AREP}_{n_v L}(r) + \sum_{l=0}^{L-1}[U^{AREP}_{n_v l}(r) - U^{AREP}_{n_v L}(r)]\mathbf{P}_l \\ &+ \sum_{n_c}\sum_{l=0}^{L} \mathbf{U}^{AREP}_{n_c l}(r)\mathbf{P}_l + \sum_{l=1}^{L}[\mathbf{U}^{ESOP}_{n_v l} + \sum_{n_c}\mathbf{U}^{ESOP}_{n_c l}]\mathbf{P}_l \ , \end{aligned} \quad (2.25)$$

где были использованы тождества Хафнера и Шварца (1.15) для проекторов $\mathbf{P}_{lj}$.

2.4.1 Расчеты атома Hg и молекулы HgH методом РСК

В атомных РСК расчетах с 20-электронным ОРЭПО [83, 84] на спин-орбитальном базисе основное состояние атома Hg [90] использовалось как ссылочное и схема расчета в пространстве Фока была

$$\begin{array}{ccccccc} Hg^{2+} & \leftarrow & Hg^{+} & \leftarrow & Hg & \rightarrow & Hg^{-} \\ & & & \searrow & & \swarrow & \\ & & & & Hg^{*} & & \end{array} \tag{2.26}$$

где электроны добавлялись в $6p$, $7s$, $7p$ орбитали и удалялись из $6s$ орбитали. Результаты расчетов представлены в таблице 2.6 в сравнении с РСК расчетами в схеме jj-связи. Учет трехчастичных кластерных амплитуд для 12 внешних электронов оказался важным для улучшения точности расчета. Базис $(14, 12, 9, 3, 2)/[7, 7, 4, 2, 1]$ для ртути был сгенерирован с использованием ОК-схемы (см. параграф 1.5.3), и он же был использован в ОРЭПО/РСК расчетах молекулы HgH.

Два варианта молекулярных РСК расчетов в пространстве Фока были выполнены для гидрида ртути [90] на спин-орбитальном базисе с использованием пакетов программ MOLGEP [162], RCC-SD [158] и нерелятивистского пакета программ CC-SDT [163] для учета трехчастичных кластерных амплитуд. В первом варианте (далее обозначается как РСК-ОД-1) основное состояние иона HgH^+ было ссылочном и схема расчета была

$$HgH^{+} \rightarrow HgH\ , \tag{2.27}$$

где электроны добавлялись в наинизшие незаполненные σ и π орбитали иона HgH^+. Во втором варианте (РСК-ОД-2) основное состояние иона HgH^- использовалось как ссылочное и схема расчета была

$$HgH^{-} \rightarrow HgH \rightarrow HgH^{+}\ , \tag{2.28}$$

где электроны удалялись из наивысшей заполненной σ орбитали иона HgH^-. Результаты наиболее прецизионных на сегодняшний день расчетов спектроскопических свойств основного и возбужденных состояний молекулы HgH представлены в таблицах 2.7, 2.8 и 2.9.

Таблица 2.1: ДХФ и РЭПО расчеты энергий перехода для атома таллия (в $см^{-1}$).

	ДХФ	Вал. РЭПО	Ост. РЭПО	Ион. РЭПО	ОРЭПО заморож. $5s5p$	ОРЭПО
	1s÷6d	**5d6sp**6d	**5spd**6spd		**5d6spd**	**5spd6spd**
Конфигурация (терм)	Энерг. перех.	Абсолютная			ошибка	
Состояния, усредненные по нерелятивистской конфигурации						
$6s^1 6p^1 6d^1$	0	0	0	0	0	0
$6s^1 6p^1 5f^1$	5682	20	−4	−2	0	0
$6s^1 6p^1$	12554	20	−4	−2	0	0
$6s^1 6p^2$	−29723	108	75	26	−2	−2
$6s^1 6d^1$	62541	−384	−40	−2	13	9
$6s^2$	−40818	−309	−955	−204	61	9
$6s^2 5f^1$	−47681	−309	−955	−204	61	9
$6s^2 6d^1$	−53005	−320	−948	−202	61	9
$6s^2 6p^1$	−80905	−393	−777	−158	40	−9
Термы и состояния, усредненные по релятивистской конфигурации						
$6s^1 6p^2$ (нерел. уср.)	0	0	0	0	0	0
$6s^1 6p^2_{1/2}$ (уср.)	−8551	−156	77	44	15	7
$6s^1 6p^2_{3/2}$ (уср.)	5899	88	−37	−20	4	2
$6s^1 6p^1_{1/2} 6p^1_{3/2}$ (уср.)	−3483	−66	20	11	0	0
.... (J=1/2)	4021	298	−42	13	22	26
.... (J=3/2)	−4673	−81	18	9	−0	−2
.... (J=5/2)	−5006	−244	37	7	−11	−11

Таблица 2.2: ДХФ и РЭПО расчеты энергий перехода для атома ртути (в $см^{-1}$).

	ДХФ	ФЭПП[1] (Хауссерманн)	РЭПО[2] (Росс *и др.*)	ОРЭПО
	80 эл.	5s5p5d6s6p6d	5s5p5d6s6p6d	5s5p5d6s6p6d
Конфигурация (терм)	Энергии перехода	Абсолютная ошибка		
Состояния, усредненные по нерелятивистской конфигурации				
$5d^{10}6s^2$	0	0	0	0
$5d^{10}6s^16p^1$	35743	-40	212	2
$5d^{10}6s^16d^1$	56931	-206	219	2
$5d^{10}6s^15f^1$	62125	-204	217	2
$5d^{10}6s^1$	68988	-204	217	2
$5d^{10}6p^1$	122313	-86	527	33
$5d^{10}6d^1$	163279	-408	608	26
$5d^{10}5f^1$	179709	-397	612	22
$5d^{10}$	207327	-391	612	26
Термы и состояния, усредненные по релятивистской конфигурации				
$6s^16p^1$ (нерел. уср.)	0	0	0	0
$6s^1_{1/2}6p^1_{1/2}$ (уср.)	-3321	-586	-20	2
.... (J=0)	-9264	-628	-31	-11
.... (J=1)	-1486	-566	-18	4
$6s^1_{1/2}6p^1_{3/2}$ (уср.)	1624	290	11	0
.... (J=1)	7517	110	0	11
.... (J=2)	-3027	386	11	-11

[1]Значение V_{so} в РЭПО из работы [64] домножено на $(2l+1)/2$ (М. Долг, личная переписка).

[2]РЭПО из работы [160].

Таблица 2.3: Энергии перехода и ионизации в 20эл-РСК-ОД расчетах атома и ионов ртути с различными вариантами РЭПО и с корреляционными базисами $[7, 9, 8, 6, 7, 7]$ в сравнении с полноэлектронными ДХФ/РСК-ОД расчетами. Все величины в см$^{-1}$.

Состояние Ведущая конфигурация, (Терм)	все электроны конечн. ядро	все электроны точечн. ядро	20 эл. ОРЭПО[1] числ.	20 эл. ОРЭПО[1] гаус.	20 эл. РЭПО[2]	20 эл. ФЭПП[3]
	Энергии перехода		Абсолютные ошибки[4]			
$5d^{10}6s^2(^1S_0) \rightarrow$						
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_0)$	37197	37260	-16	-10	363	-666
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_1)$	39029	39091	-1	4	378	-416
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_2)$	43860	43925	22	28	437	619
$5d^{10}6s^16p^1(^1P_1)$	55036	55095	78	79	416	229
$5d^{10}6s^1(^2S_{1/2})$	84159	84215	28	36	482	-19
$5d^{10}6s^1(^2S_{1/2}) \rightarrow$						
$5d^{10}6p^1(^2P_{1/2})$	51656	51734	-11	-9	428	-796
$5d^{10}6p^1(^2P_{3/2})$	60802	60883	9	11	539	951
$5d^{10}(^1S_0)$	150636	150720	-67	-58	729	112

[1]ОРЭПО из работы [83] с компонентами потенциалов в численной (конечно-разностной) и гауссовой формах соответственно.

[2]РЭПО (Росс *и др.*, 1990) из работы [160].

[3]Фитированный по энергии ПП (Хауссерманн *и др.*, 1993) [64] с компонентами V_{so}, скорректированными множителями $(2l + 1)/2$ (М.Долг, личная переписка).

[4]В этой таблице абсолютные ошибки вычислены как разности между энергиями перехода из РЭПО и полноэлектронных ДХФ расчетов для одинаковых чисел коррелируемых электронов и эквивалентных базисов с использованием точечной модели ядра.

Таблица 2.4: Абсолютные ошибки[1] (О)РЭПО расчетов в воспроизведении соответствующих полноэлектронных ДХФ энергий перехода для низколежащих состояний катиона Pb^{2+}. Все величины в см$^{-1}$.

Конфигурация	Терм	Экспер. энергии перехода	ОРЭПО[2]			РЭПО[3]		
			Число коррелируемых электронов					
			2	12	20	2	12	20
$6s^2$	$^1S_0$	0	0	0	0	0	0	0
$6s^16p^1$	$^3P_0$	60397	-40	-187	-192	-279	1247	1292
$6s^16p^1$	$^3P_1$	64391	-43	-177	-173	-295	1312	1318
$6s^16p^1$	$^3P_2$	78984	-45	-105	-122	-358	1439	1504
$6s^16p^1$	$^1P_1$	95340	-131	-52	-27	-431	2049	2035
Макс. ошибка			131	187	192	431	2049	2035
Уср. ошибка			53	103	106	187	858	856

[1]Абсолютные ошибки вычислены как разности между энергиями перехода в РЭПО и ДХФ расчетах методом РСК-ОД (12 и 20 электронов) и КВ (2 электрона) с использованием точечной модели ядра.

[2]Тупицын *и др.*, 1995 [83]; Мосягин *и др.*, 1997 [84].

[3]Последний вариант РЭПО получен из личной переписки (Христиансен, 1999); см. также работу [161] (Вильдман, Ди Лабио и Христиансен, 1997).

Таблица 2.5: Абсолютные ошибки[1] (О)РЭПО расчетов в воспроизведении соответствующих полноэлектронных ДХФ энергий перехода для низколежащих состояний атома Pb. Все величины в см$^{-1}$.

Терм[2]	Экспер.	РСК-ОД				ТВ2/КВ			
		ОРЭПО[3]		РЭПО[4]		ОРЭПО[3]		РЭПО[4]	
		Число коррелируемых электронов							
		4	22	4	22	4	22	4	22
$^3P_0$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$^3P_1$	7819	12	57	17	79	26	69	31	58
$^3P_2$	10650	13	52	35	85	36	77	38	66
$^1D_2$	21457	24	86	75	169	46	120	76	81
$^1S_0$	29466	48	107	76	152	57	127	77	161
Макс. ошибка		48	107	76	169	57	127	77	161
Уср. ошибка		22	50	44	82	27	65	40	63

[1]Абсолютные ошибки вычислены как разности между энергиями перехода в РЭПО и ДХФ расчетах методом РСК-ОД (12 и 20 электронов) и КВ (2 электрона) с использованием точечной модели ядра.

[2]Ведущая конфигурация — $6s^2 6p^2$.

[3]Тупицын *и др.*, 1995 [83]; Мосягин *и др.*, 1997 [84].

[4]Последний вариант РЭПО получен из личной переписки (Христиансен, 1999); см. также работу [161] (Вильдман, Ди Лабио и Христиансен, 1997).

Таблица 2.6: Энергии возбуждения и ионизации для низколежащих состояний атома ртути, полученные из 20эл-ОРЭПО/18эл-РСК-ОД расчетов с базисным набором $(14, 12, 9, 3, 2)/[7, 7, 4, 2, 1]$ в jj- и промежуточной схемах связи с приближенным учетом вклада от трехкратных амплитуд для 12 и 18 внешних электронов и без учета. Все величины в см$^{-1}$.

Состояние	Эксп.[1]	РСК-ОД	РСК-ОД	РСК-ОД (12эл.-Т)	РСК-ОД (18эл.-Т)
		Схема связи			
		jj	промежуточная		
$5d^{10}6s^2(^1S_0) \rightarrow$					
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_0)$	37645	37959	38055	37926	37971
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_1)$	39412	39756	39826	39697	39742
$5d^{10}6s^16p^1(^3P_2)$	44043	44346	44322	44193	44238
$5d^{10}6s^16p^1(^1P_1)$	54069	54915	54914	54619	54607
$5d^{10}6s^1(^2S_{1/2})$	84184	83688	83680	84015	84240
$5d^{10}6s^1(^2S_{1/2}) \rightarrow$					
$5d^{10}(^1S_0)$	151280	150018	149977	150898	151094

[1]Данные из C. E. Moore, Circ. Natl. Bur. Stand. (U.S.) **467** (1958).

Таблица 2.7: Спектроскопические постоянные для основного состояния молекулы HgH. Погрешность, обусловленная наложением базисных наборов, учтена в ОРЭПО/РСК результатах для $6s^2$ состояния Hg. R_e в Å, D_e в эВ, Y_{02} в 10^{-6} см$^{-1}$, остальные величины в см$^{-1}$.

	R_e	w_e	D_e	B_e	$w_e x_e$	α_e	$-Y_{02}$
		HgH $(\sigma^2\sigma^1)$ $^2\Sigma^+_{1/2}$					
Эксперимент							
Хьюбер, 1979 [164]	[1.766][1]	[1203][1]	0.46	[5.39][1]			[395][1]
Дюфайярд,1988	1.741	1385	0.46	5.55	75	0.271	
Герцберг,1950	1.740	1387	0.46	5.55	83	0.312	344
Ствалли, 1975	1.735	1421	0.46	5.59	121	0.404	346
Наши расчеты							
ОРЭПО/РСК-							
ОД-1	1.702	1597	0.34	5.80	56	0.259	310
ОД(3-эл.-Т)-1	1.714	1528	0.40	5.72	65	0.287	326
ОД(13-эл.-Т)-1	1.730	1424	0.41	5.62	81	0.343	358
ОД-2	1.730	1419	0.32	5.61	85	0.349	361
ОД(3-эл.-Т)-2	1.733	1386	0.37	5.60	92	0.374	376
ОД(13-эл.-Т)-2	1.738	1362	0.41	5.56	93	0.380	382
Другие расчеты							
РЭПО/МСД-КВ[2]	1.777	1309	0.32				
PP/ACPF+SO[3]	1.722	1414	0.44				

[1]Приводятся данные, относящиеся к нулевому колебательному уровню.

[2]Результаты из работы Алексеева *и др.* (1996) [165].

[3]ACPF+SO: “averaged coupled pair functional with spin-orbit”, см. также оригинальную статью Хауссерманна *и др.* (1993 [64], где приведены результаты, полученные с использованием и других методов.

Таблица 2.8: Спектроскопические постоянные для возбужденного $^2\Pi_{1/2}$ состояния молекулы HgH. Погрешность, обусловленная наложением базисных наборов, учтена в ОРЭПО/РСК результатах для $6s^2$ состояния Hg. R_e в Å, Y_{02} в 10^{-6} см$^{-1}$, остальные величины в см$^{-1}$.

	R_e	w_e	T_e	B_e	$w_e x_e$	α_e	$-Y_{02}$
		HgH* $(\sigma^2\pi^1)$ $^2\Pi_{1/2}$					
Эксперимент							
Хьюбер, 1979	[1.601][1]	[1939][1]		[6.56][1]			[285][1]
Герцберг, 1950	1.586	2066	24578	6.68	[64][1]	[0.242][1]	
Дюфайярд, 1988	1.583	2068	24590	6.70	65	0.267	
Мэйяма, 1984	1.583	2031	24609	6.71	47	0.219	
Наши расчеты							
ОРЭПО/РСК-							
ОД-1	1.578	2100	24044	6.75	39	0.201	280
ОД(3эл.-Т)-1	1.581	2080	24229	6.72	40	0.205	283
ОД(13эл.-Т)-1	1.582	2065	24688	6.71	44	0.215	286
Другие расчеты							
ПП/ПАПССП/							
МС-КВ/КВПСО[2]	1.603	1946	25004				
РЭПО/МСД-КВ[3]	1.615	2023	25664				

[1]Приводятся данные, относящиеся к нулевому колебательному уровню.

[2]Результаты из работы Хауссерманна *и др.* (1993) [64].

[3]Результаты из работы Алексеева *и др.* (1996) [165].

Таблица 2.9: Спектроскопические постоянные для возбужденного $^2\Pi_{3/2}$ состояния молекулы HgH. Погрешность, обусловленная наложением базисных наборов, учтена в ОРЭПО/РСК результатах для $6s^2$ состояния Hg. R_e в Å, Y_{02} в 10^{-6} см$^{-1}$, остальные величины в см$^{-1}$.

	R_e	w_e	T_e	B_e	$w_e x_e$	α_e	$-Y_{02}$
			HgH* $(\sigma^2\pi^1)$ $^2\Pi_{3/2}$				
Эксперимент							
Дюфайярд, 1988	1.581	2091	28283	6.73	61	0.200	
Хьюбер, 1979	1.579	2068	28274	6.74	43	0.230	[282][1]
Герцберг, 1950	1.580	2067	28256	6.73	42	0.214	
Наши расчеты							
ОРЭПО/РСК-							
ОД-1	1.576	2117	27629	6.77	37	0.197	278
ОД(3эл.-Т)-1	1.578	2098	27815	6.75	38	0.200	281
ОД(13эл.-Т)-1	1.579	2083	28275	6.74	42	0.210	284
Другие расчеты							
ПП/ПАПССП/							
МС-КВ/КВПСО[2]	1.610	1930	28714				
РЭПО/МСД-КВ[3]	1.615	2033	28490				

[1]Приводятся данные, относящиеся к нулевому колебательному уровню.

[2]Результаты из работы Хауссерманна *и др.* (1993) [64].

[3]Результаты из работы Алексеева *и др.* (1996) [165].

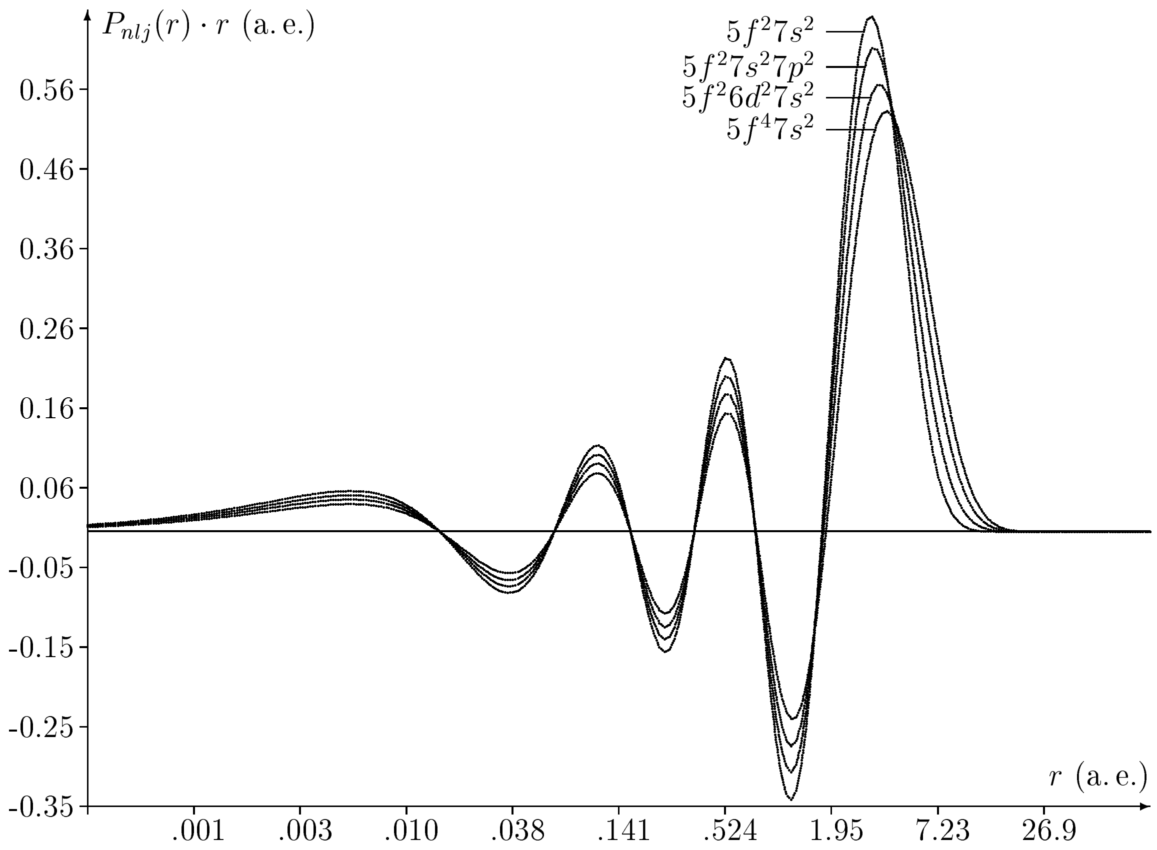

Рис. 2.1: Радиальные части больших компонент спиноров $7s_{1/2}$ атома урана для состояний, усредненных по нерелятивистским конфигурациям $5f^27s^2$, $5f^27s^27p^2$, $5f^26d^27s^2$ и $5f^47s^2$.

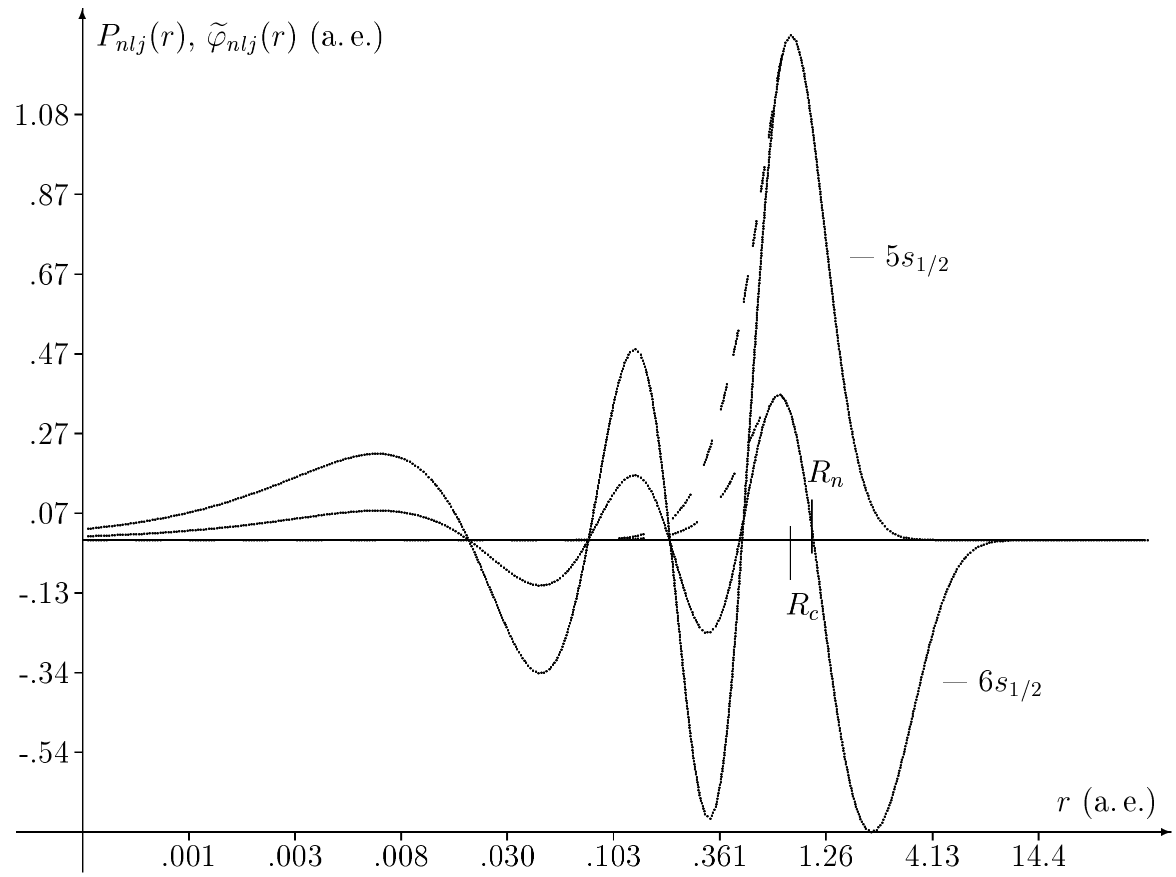

Рис. 2.2: Радиальные части больших компонент спиноров $5s_{1/2}$ и $6s_{1/2}$ и соответствующих им псевдоспиноров для атома таллия.

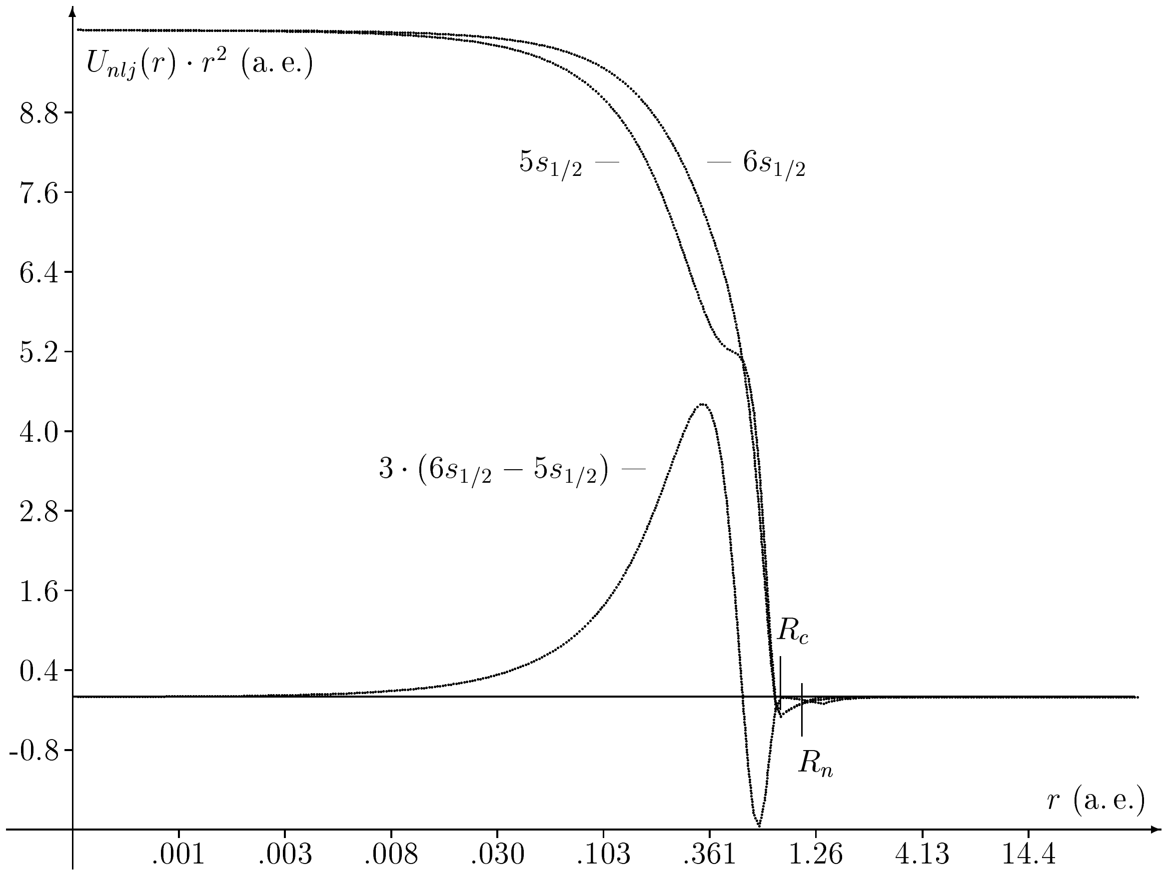

Рис. 2.3: Радиальные части компонент потенциалов для псевдоспиноров $5s_{1/2}$ и $6s_{1/2}$ атома таллия.

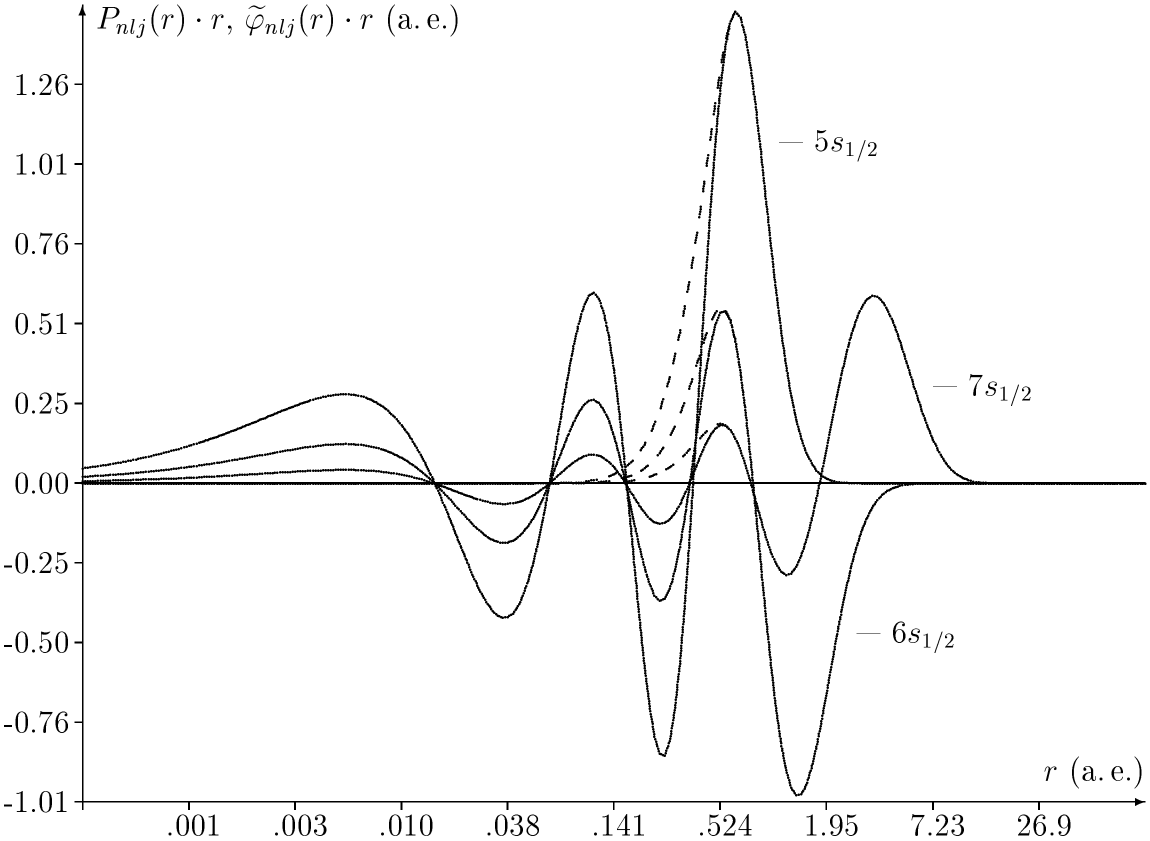

Рис. 2.4: Радиальные части больших компонент спиноров $5s_{1/2}$, $6s_{1/2}$, $7s_{1/2}$ (непрерывные линии) и псевдоспиноров (пунктирные линии) атома урана для моделируемого состояния $5f^3 6d^1 7s^{0.5} 7p^{0.5}$.

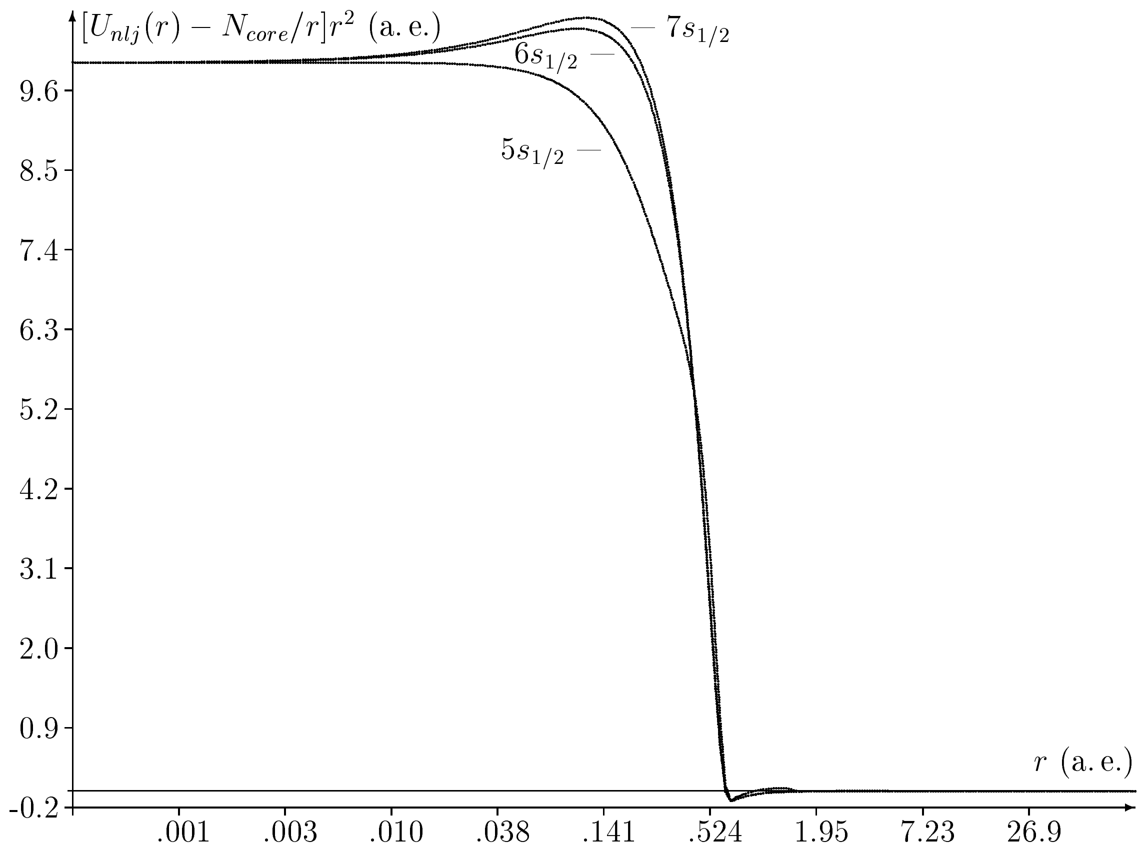

Рис. 2.5: Потенциалы для псевдоспиноров $5s_{1/2}$, $6s_{1/2}$, $7s_{1/2}$ атома урана (для 32эл-ОРЭПО с моделируемым состоянием $5f^3 6d^1 7s^{0.5} 7p^{0.5}$).

Глава 3

Теория метода ОРЭПО с сепарабельной поправкой

Введем обозначения для индексов одноэлектронных состояний (спиноров или спин-орбиталей)[1], которые мы будем использовать в качестве базиса:

P, Q, R, S	—	произвольные спиноры;
p, q, r, s	—	все спиноры за исключением внутренних остовных спиноров (т.е. внешние остовные, валентные и виртуальные спиноры);
W, W'	—	внутренние остовные, внешние остовные и валентные спиноры (они заняты в ссылочной ХФ конфигурации);
w, w'	—	внешние остовные и валентные спиноры;
f, f'	—	внутренние остовные спиноры (они предполагаются занятыми (замороженными) во всех конфигурациях, используемых в расчетах);
c, c'	—	внешние остовные спиноры;
v, v'	—	валентные спиноры;
a, b	—	виртуальные спиноры, которые вакантны в ссылочной ХФ конфигурации.

В частности, в данной главе индекс P для атомных спиноров $\psi_P(\tau)$ является мультииндексом $P{\equiv}(n_P, l_P, j_P, m_P)$ или $P{\equiv}(n_P, l_P, m_P^l, m_P^s)$ в соответствии с обозначениями, введенными в разделе 1.1.

Будем относить какой-либо спинор (оболочку) к подпространствам ВО или В спиноров (оболочек) на основе критерия *среднего радиуса*, а не одноэлектронной энергии. Выбор не энергетического, а про-

[1] В дальнейшем мы будем называть их спинорами, если в контексте разность между спинорами и спин-орбиталями не является существенной.

странственного принципа разделения спиноров приобретает значение главным образом для переходных металлов, лантанидов и актинидов, для которых спиноры с разными главными квантовыми числами, локализованные в разных областях, могут иметь близкие одноэлектронные энергии. Этот критерий является более подходящим для анализа источников и уровня погрешностей приближения ЭПО[2], которые обсуждаются в данной главе, его выбор также более оправдан при построении ЭПО (радиусы действия lj-компонент ЭПО определяются в первую очередь максимальным радиусом сшивки спиноров $R_c^{\max}$, а существенные различия в R_c для разных lj приводят к ухудшению гладкости компонент ЭПО).

3.1 Гамильтонианы в приближениях замороженного остова и ЭПО

Рассмотрим полноэлектронный гамильтониан $\mathbf{H}$ атома на базисе одноэлектронных функций ψ_P, которые являются решениями уравнений ССП для некоторой ссылочной конфигурации:

$$[\ \mathbf{h}\ + (\ \mathbf{J} -\ \mathbf{K})\ ]\ \psi_P\ =\ \sum_Q\ \varepsilon_{QP}\ \psi_Q\ , \tag{3.1}$$

где $\mathbf{h}$ — одноэлектронный гамильтониан,

$$\mathbf{J}\ \psi_P(\tau_1)\ =\ \sum_W \int \frac{\psi_W^*(\tau_2)\ \psi_W(\tau_2)}{r_{12}}\ d\tau_2\ \psi_P(\tau_1)\ , \tag{3.2}$$

$$\mathbf{K}\ \psi_P(\tau_1)\ =\ \sum_W \int \frac{\psi_W^*(\tau_2)\ \psi_P(\tau_2)}{r_{12}}\ d\tau_2\ \psi_W(\tau_1)\ , \tag{3.3}$$

соответственно, кулоновский и обменный операторы.

В представлении вторичного квантования гамильтониан записывается как

[2]Мы будем для большей простоты изложения в данной главе обсуждать нерелятивистские эффективные потенциалы, гамильтонианы и уравнения ХФ. Релятивистские ЭПО, гамильтонианы ДК(Б) и уравнения ДХФ(Б) могут быть проанализированы аналогичным образом, отличия обсуждаются ниже.

$$\mathbf{H} \ = \ \sum_{PQ} \ h_{PQ} \ \mathbf{a}_P^+ \ \mathbf{a}_Q \ + \ \frac{1}{2} \sum_{PQRS} \ V_{PQ,RS} \ \mathbf{a}_P^+ \ \mathbf{a}_R^+ \ \mathbf{a}_S \ \mathbf{a}_Q \ , \qquad (3.4)$$

где

$$h_{PQ} \ = \ \int \psi_P^*(\tau_1) \ \mathbf{h} \ \psi_Q(\tau_1) \ d\tau_1 \ , \qquad (3.5)$$

$$V_{PQ,RS} \ = \ \int \int \ \psi_P^*(\tau_1) \ \psi_R^*(\tau_2) \ \frac{1}{r_{12}} \ \psi_Q(\tau_1) \ \psi_S(\tau_2) \ d\tau_1 \ d\tau_2 \qquad (3.6)$$

и $\mathbf{a}_P^+$ ($\mathbf{a}_P$) — операторы рождения (уничтожения) одноэлектронного состояния ψ_P.

Поскольку ХФ функции $\{\psi_P\}$ составляют атомный базис, то следствием уравнений ХФ (3.1) будут следующие соотношения:

$$h_{PQ} \ + \ W_{PQ}^F \ + \ W_{PQ}^{CV} \ = \ \varepsilon_{PQ} \ , \qquad (3.7)$$

где W_{PQ}^F и W_{PQ}^{CV} обозначают разности между матричными элементами кулоновского и обменного операторов

$$\begin{aligned} W_{PQ}^F \ &= \ \sum_f (V_{PQ,ff} \ - \ V_{Pf,fQ}) \ , \\ W_{PQ}^{CV} \ &= \ \sum_w (V_{PQ,ww} \ - \ V_{Pw,wQ}) \ , \end{aligned} \qquad (3.8)$$

учитывающих взаимодействие с ИО (f) и ВОВ (w) состояниями соответственно.

Рассмотрим подпространство N-электронных (многоконфигурационных) функций, натянутое на базисные ХФ конфигурации

$$|I>^{(a)} \ = \ \prod_{k=1}^{(N-N_F)} \ \mathbf{a}_{p_k}^+ \ \prod_{f=1}^{N_F} \ \mathbf{a}_f^+ \ |0>^{(a)} \ ; \quad (p_k < p_{k+1}) \ , \qquad (3.9)$$

где $I \ = \ (p_1, p_2, \ldots p_{(N-N_F)})$ (N_F — число ИО одноэлектронных состояний, занятых (замороженных) во всех рассматриваемых конфигурациях. Для данного подпространства многоэлектронных состояний гамильтониан $\mathbf{H}$ (3.4) может быть заменен эквивалентным ему оператором в “приближении замороженного остова”, $\mathbf{H}'$, который рассматривается ниже.

Определим новые операторы рождения и уничтожения:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_f^+ &\equiv \mathbf{a}_f \ , \qquad \mathbf{b}_f \equiv \mathbf{a}_f^+ \ , \\ \mathbf{b}_p^+ &\equiv \mathbf{a}_p^+ \ , \qquad \mathbf{b}_p \equiv \mathbf{a}_p \ , \end{aligned} \tag{3.10}$$

так что новый вакуум связан со старым соотношением

$$|0>^{(b)} \ = \ \prod_{f=1}^{N_F} \mathbf{b}_f \ |0>^{(a)}$$

и для любого P

$$\mathbf{b}_P \ |0>^{(b)} \ = \ 0 \ .$$

Перепишем гамильтониан в терминах операторов $\mathbf{b}_P^+$ и $\mathbf{b}_Q$. После приведения $\mathbf{H}$ к нормальной форме с использованием антикоммутационных соотношений

$$\{ \ \mathbf{b}_P^+ \ , \ \mathbf{b}_Q^+ \ \} \ = \ \{ \ \mathbf{b}_P \ , \ \mathbf{b}_Q \ \} \ = \ 0 \ , \quad \{ \ \mathbf{b}_P^+ \ , \ \mathbf{b}_Q \ \} \ = \ \delta_{PQ} \ , \tag{3.11}$$

можно удалить компоненты гамильтониана $\mathbf{H}'$, которые имеют форму $\mathbf{b}_f^+\mathbf{B}_P$ или $\mathbf{B'}_P\mathbf{b}_f$ (где $\mathbf{B}_P$ и $\mathbf{B'}_P$ — произвольные комбинации операторов рождения и уничтожения), поскольку многоэлектронные базисные функции (3.9) могут быть записаны в новом представлении как

$$|I>^{(b)} \ = \ \prod_{k=1}^{(N-N_F)} \ \mathbf{b}_{p_k}^+ \ |0>^{(b)} \ , \quad (p_k < p_{k+1}) \ . \tag{3.12}$$

Очевидно, что равенство

$$< I| \ \mathbf{H}' \ |J>^{(b)} \ = \ < I| \ \mathbf{H} \ |J>^{(a)} \ .$$

выполняется для всех I и J.

В результате, гамильтониан в приближении замороженного остова $\mathbf{H}'$ может быть представлен в виде суммы трех частей:

$$\mathbf{H}' \ = \ \mathbf{H}^F \ + \ \mathbf{H}^{F,CVA} \ + \ \mathbf{H}^{CVA} \ , \tag{3.13}$$

где $\mathbf{H}^F$ содержит только индексы замороженных спиноров, $\mathbf{H}^{CVA}$ содержит индексы ВО, В и А спиноров, а $\mathbf{H}^{F,CVA}$ содержит индексы как замороженных, так и других (ВО, В, и/или А) спиноров.

Выражения для рассматриваемых частей оператора $\mathbf{H}'$ могут быть записаны в виде:

$$\mathbf{H}^F \ = \ E_0^F \ = \ \sum_f (h_{ff} \ + \ \frac{1}{2} W_{ff}^F) \ , \tag{3.14}$$

$$\mathbf{H}^{F,CVA} \ = \ \sum_{pq} \ W_{pq}^F \ \mathbf{b}_p^+ \ \mathbf{b}_q \ , \tag{3.15}$$

$$\mathbf{H}^{CVA} \ = \ \sum_{pq} \ h_{pq} \ \mathbf{b}_p^+ \ \mathbf{b}_q \ + \ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \ V_{pq,rs} \ \mathbf{b}_p^+ \ \mathbf{b}_r^+ \ \mathbf{b}_s \ \mathbf{b}_q \ . \tag{3.16}$$

Собирая выражения (3.14)–(3.16) вместе и учитывая соотношение (3.7), можно написать:

$$\mathbf{H}' \ = \ E_0^F + \sum_{pq} (\ \varepsilon_{pq} - W_{pq}^{CV} \ ) \ \mathbf{b}_p^+ \ \mathbf{b}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \ V_{pq,rs} \ \mathbf{b}_p^+ \ \mathbf{b}_r^+ \ \mathbf{b}_s \ \mathbf{b}_q \ . \tag{3.17}$$

Все индексы в выражении (3.17) для модифицированного гамильтониана $\mathbf{H}'$ пробегают только по ВО, В и А подпространствам спиноров (т.е. ИО индексы полностью исключены!). Это выражение является наиболее удобной стартовой точкой, начиная с которой мы можем полностью исключить ИО электроны из дальнейшего рассмотрения и перейти к анализу гамильтониана с ЭПО.

При замене исходных ВО, В и А спиноров псевдоспинорами, сглаженными в остовной области атома с радиусом R_c[3]:

$$\psi_p(\tau) \ \longrightarrow \ \widetilde{\psi}_p(\tau) \ ,$$

хартри-фоковское поле от ИО оболочек должно быть заменено эффективным полем:

$$\mathbf{W}^F(\tau) \ \longrightarrow \ \mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}(\tau)$$

[3] См. [44, 45, 47, 89, 166] и раздел 2.2 для деталей, хотя особенности процедур сглаживания не являются существенными в данной главе.

где $\mathbf{W}^F$ — оператор кулоновского и обменного взаимодействий с ИО электронами (см. ур. (3.8) для его матричных элементов), $\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}$ — эффективный оператор (2.14)[4]

$$\mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}(\tau)\ \widetilde{\psi}_p(\tau)\ =\ \sum_q U_q(r)\ \widetilde{\psi}_q(\tau)\ \cdot\ \int \widetilde{\psi}_q^*(\tau')\ \widetilde{\psi}_p(\tau')\ d\tau'\ , \qquad (3.18)$$

а потенциалы $U_q(r)$ генерируются с использованием процедуры (2.9). В результате мы получаем уравнения ХФ, имеющие одинаковую форму как для исходных спиноров, так и для псевдоспиноров (см. выражения (3.1), (3.6) и (3.8)):

$$[\ (\ \mathbf{h}\ +\ \mathbf{W}^F\ )\ +\ \mathbf{W}^{CV}\ ]\ \psi_p\ =\ \textstyle\sum_q\ \varepsilon_{qp}\ \psi_q\ , \qquad (3.19)$$

$$[\ (\ \mathbf{h}\ +\ \mathbf{U}^{\mathrm{Ef}}\ )\ +\ \widetilde{\mathbf{W}}^{CV}\ ]\ \widetilde{\psi}_p\ =\ \textstyle\sum_q\ \varepsilon_{qp}\ \widetilde{\psi}_q\ , \qquad (3.20)$$

т.е. множители Лагранжа ε_{qp} в уравнениях ХФ для псевдоспиноров являются теми же самыми, что и в уравнениях для исходных спиноров.

Гамильтониан в приближении ЭПО (для псевдоспиноров), очевидно, записывается аналогично выражению (3.17):

$$\widetilde{\mathbf{H}}\ =\ \sum_{pq}\ (\ \varepsilon_{pq}\ -\ \widetilde{W}_{pq}^{CV}\ )\ \tilde{\mathbf{b}}_p^+\ \tilde{\mathbf{b}}_q\ +\ \frac{1}{2}\sum_{pqrs}\ \widetilde{V}_{pq,rs}\ \tilde{\mathbf{b}}_p^+\ \tilde{\mathbf{b}}_r^+\ \tilde{\mathbf{b}}_s\ \tilde{\mathbf{b}}_q\ , \qquad (3.21)$$

где двухэлектронные матричные элементы $\widetilde{W}_{pq}^{CV}$ и $\widetilde{V}_{pq,rs}$ (см. формулы (3.8) и (3.6)) вычисляются с псевдоспинорами. Подобные выражения могут быть легко получены и для гамильтониана ДК в приближении замороженного остова (на четырехкомпонентных спинорах) вместе с ОРЭПО гамильтонианом (с нерелятивистской кинетической энергией и двухкомпонентными псевдоспинорами).

Разность между двухэлектронными матричными элементами $V_{pq,rs}$ и $\widetilde{V}_{pq,rs}$ может быть интерпретирована как результат замены стандартного кулоновского межэлектронного взаимодействия $1/r_{12}$ некоторым псевдооператором $\widetilde{1/r_{12}}$. Результаты такой замены анализируются в следующем разделе.

[4]Мы пренебрегаем ошибками сглаживания, сингулярностями компонент потенциалов и т.п.; см. главу 2.

3.2 Двухэлектронные интегралы

За исключением энергии замороженного остова E_0^F, гамильтонианы $\mathbf{H}'$ и $\widetilde{\mathbf{H}}$ отличаются только двухэлектронными интегралами и эта разность

$$\delta V_{pq,rs} \;=\; \widetilde{V}_{pq,rs} \;-\; V_{pq,rs} \tag{3.22}$$

может быть сделана сколь угодно малой с уменьшением радиуса ЭПО R_c. Учитывая тождество

$$\begin{aligned}
&\int_{|\vec{r_1}|<\infty} d\tau_1 \int_{|\vec{r_2}|<\infty} d\tau_2\,[\,\dots\,] \;= \qquad\qquad (3.23)\\
&\int_{|\vec{r_1}|<R_c} d\tau_1 \int_{|\vec{r_2}|<R_c} d\tau_2\,[\,\dots\,] \;+\; \int_{|\vec{r_1}|<R_c} d\tau_1 \int_{|\vec{r_2}|\geq R_c} d\tau_2\,[\,\dots\,] \;+\\
&\int_{|\vec{r_1}|\geq R_c} d\tau_1 \int_{|\vec{r_2}|<R_c} d\tau_2\,[\,\dots\,] \;+\; \int_{|\vec{r_1}|\geq R_c} d\tau_1 \int_{|\vec{r_2}|\geq R_c} d\tau_2\,[\,\dots\,]
\end{aligned}$$

и разлагая $1/r_{12}$ в ряд по сферическим гармоникам

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1}\, \frac{r_<^{\lambda}}{r_>^{\lambda+1}} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} Y^*_{\lambda\mu}(\Omega_1)\; Y_{\lambda\mu}(\Omega_2)\;, \tag{3.24}$$

где $r_< = \min(r_1, r_2)$ и $r_> = \max(r_1, r_2)$, интегралы $V_{pq,rs}$ могут быть переписаны в форме

$$V_{pq,rs} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V^{\lambda}_{pq,rs} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} (V^{\lambda<<}_{pq,rs} + V^{\lambda<>}_{pq,rs} + V^{\lambda><}_{pq,rs} + V^{\lambda>>}_{pq,rs})\;, \tag{3.25}$$

где

$$\begin{aligned}
V^{\lambda><}_{pq,rs} = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \int_{|\vec{r_1}|\geq R_c} \int_{|\vec{r_2}|<R_c}\\
\psi^*_p(\tau_1)\psi_q(\tau_1) Y^*_{\lambda\mu}(\Omega_1) \frac{r_2^{\lambda}}{r_1^{\lambda+1}} \psi^*_r(\tau_2)\psi_s(\tau_2) Y_{\lambda\mu}(\Omega_2) d\tau_1 d\tau_2\;,
\end{aligned} \tag{3.26}$$

$V^{\lambda<>}_{pq,rs} = V^{\lambda><}_{rs,pq}$, и другие интегралы могут быть записаны аналогичным образом.

Для ЭПО ошибок при воспроизведении двухэлектронных интегралов можно написать

$$\delta V_{pq,rs} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} (\delta V^{\lambda<<}_{pq,rs} + \delta V^{\lambda<>}_{pq,rs} + \delta V^{\lambda><}_{pq,rs}) \ , \qquad (3.27)$$

где, например, последний член может быть переписан следующим образом:

$$\delta V^{\lambda><}_{pq,rs} \equiv \widetilde{V}^{\lambda><}_{pq,rs} - V^{\lambda><}_{pq,rs} = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} I^{\lambda\mu}_{rs} \int\limits_{|\vec{r_1}|\geq R_c} \frac{\psi^*_p(\tau_1)\psi_q(\tau_1)Y^*_{\lambda\mu}(\Omega_1)}{r_1^{\lambda+1}}\, d\tau_1 \ , \qquad (3.28)$$

а

$$I^{\lambda\mu}_{rs} \ = \int\limits_{|\vec{r_2}|<R_c} \Big[\ \widetilde{\psi}^*_r(\tau_2)\ \widetilde{\psi}_s(\tau_2) \ - \ \psi^*_r(\tau_2)\ \psi_s(\tau_2)\ \Big]\ r_2^{\lambda}\, Y_{\lambda\mu}(\Omega_2)\, d\tau_2 \ . \qquad (3.29)$$

Если $\lambda = 0$, то

$$I^{0,0}_{rs} \ = \ \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int\limits_{|\vec{r_2}|<R_c} \Big[\ \widetilde{\psi}^*_r(\tau_2)\ \widetilde{\psi}_s(\tau_2) \ - \ \psi^*_r(\tau_2)\ \psi_s(\tau_2)\ \Big]\ d\tau_2 = \ 0 \qquad (3.30)$$

из-за условий ортонормировки. При малых R_c, интегралы $I^{\lambda\mu}_{rs}$ подавлены фактором

$$r_2^{\lambda+2} \qquad \text{где} \quad \lambda \ = \ 1, 2, \ldots \qquad (3.31)$$

и r_2^2 в (3.31) возникает из якобиана $d\tau_2 \equiv r_2^2 dr_2 d\Omega_2 d\sigma_2$. Интегралы (3.27) пока еще являются единственным источником погрешностей в $\widetilde{\mathbf{H}}$ с оператором эффективного потенциала (3.18) в сравнении с гамильтонианом в приближении замороженного остова $\mathbf{H}'$ [5]. Чтобы минимизировать эти ошибки, можно наложить дополнительные условия равенства нулю некоторых наиболее важных из интегралов (3.29) на стадии сглаживания спиноров (т.е. решать задачу оптимизации псевдоспиноров со связями). Однако этот путь повышения точности ЭПО оказался весьма неэффективным на практике из-за ухудшения гладкости псевдоспиноров.

Принимая во внимание (см. раздел 2.2 и рис. 2.4), что

$$\frac{\widetilde{\psi}_s(\tau_2)}{\psi_s(\tau_2)} > 1 \qquad \text{при} \quad r_2 < R_c \ \cap \ r_2 \ \approx \ R_c \ , \qquad (3.32)$$

[5] В релятивистском случае вкладами малых компонент в валентной и внешней остовной областях в рассматриваемые интегралы можно обычно пренебречь.

фактор подавления (3.31) для малых r_2 приводит к (не строгому!) неравенству

$$\frac{\int_{|\vec{r_2}|<R_c} \widetilde{\psi}_r^*(\tau_2)\ \widetilde{\psi}_s(\tau_2)\ r_2^\lambda\ Y_{\lambda\mu}(\Omega_2)\ d\tau_2}{\int_{|\vec{r_2}|<R_c} \psi_r^*(\tau_2)\ \psi_s(\tau_2)\ r_2^\lambda\ Y_{\lambda\mu}(\Omega_2)\ d\tau_2} > 1 \quad (\lambda\ =\ 1, 2, \ldots)\ . \qquad (3.33)$$

Поскольку, как максимум, только один из членов с $\mu = -\lambda, \ldots, \lambda$ дает ненулевой вклад в $V^{\lambda ><}_{pq,rs}$, мы получаем:

$$\frac{\widetilde{V}^{\lambda ><}_{pq,rs}}{V^{\lambda ><}_{pq,rs}} > 1 \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots)\ .$$

В случае кулоновских интегралов $V^\lambda_{pp,qq}$ или интегралов $\widetilde{V}^\lambda_{pq,rs}$ с безузловыми псевдоспинорами $\widetilde{\varphi}_p$, $\widetilde{\varphi}_q$, $\widetilde{\varphi}_r$ и $\widetilde{\varphi}_s$, все четыре члена в ур. (3.25) имеют одинаковый знак и (см. также таблицу 3.1 в качестве примера)

$$\frac{\widetilde{V}^{\lambda}_{pq,rs}}{V^{\lambda}_{pq,rs}} > 1\ ; \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots)\ ,$$

поскольку, при достаточно малом R_c

$$|V^{\lambda <<}_{pq,rs}| \ll |V^{\lambda ><}_{pq,rs}|\ .$$

В случае $\lambda = 0$, ур. (3.30) приводит к равенству

$$V^{0><}_{pq,rs} = \widetilde{V}^{0><}_{pq,rs}$$

и только $\delta V^{0<<}_{pq,rs}$ будут давать вклад в разность $\widetilde{V}^0_{pq,rs} - V^0_{pq,rs}$. Результаты, представленные в таблице 3.1 являются хорошей иллюстрацией того факта, что относительные погрешности в воспроизведении $V^0_{pq,rs}$ за счет сглаживания существенно меньше ошибок других членов из-за малости R_c. Как правило,

$$\frac{\widetilde{V}^{0}_{pq,rs}}{V^{0}_{pq,rs}} < 1 \qquad \text{из-за} \qquad \frac{\widetilde{V}^{0<<}_{pq,rs}}{V^{0<<}_{pq,rs}} < 1\ .$$

Последнее неравенство может быть объяснено следующим образом. При генерации псевдоспиноров остовные части исходных электронных плотностей $|\varphi_p(r \le R_c)|^2$ главным образом перераспределяются в направлении к тонкому слою вблизи R_c, что, в общем случае, приводит к уменьшению межэлектронного отталкивания в остовной области ($r < R_c$).

Хотя ничего нельзя сказать о величине отношения $\widetilde{V}_{pq,rs}/V_{pq,rs}$ заранее, все же можно говорить о тенденции к увеличению межэлектронного отталкивания при использовании псевдооператора $\widetilde{1/r_{12}}$ в сравнении с реальным кулоновским взаимодействием $1/r_{12}$ из-за вклада членов $\delta V^{\lambda<>}_{pq,rs}$ и $\delta V^{\lambda><}_{pq,rs}$. Таким образом, следует скорее всего ожидать "переоценку" корреляционной энергии в ЭПО расчетах со сглаженными псевдоспинорами (см. таблицы V, VI и VII с результатами КВ расчетов для атомов Ba, Hg и Tl в работе [85], в которых корреляции учтены только для валентных электронов).

3.2.1 Учет электронных корреляций

Рассмотрим корреляционные эффекты во внешней остовной и валентной областях с использованием хорошо известной теории возмущений Мёллера-Плессета второго порядка. Выделим в гамильтониане $\mathbf{H}^{\rm Fr} \equiv \mathbf{H'} - E_0^F$ (3.17) невозмущенную часть:

$$\mathbf{H}^{\rm Fr} \ = \ \mathbf{H}^{[0]} \ + \mathbf{V}^{\rm corr} \ , \tag{3.34}$$

где

$$\mathbf{H}^{[0]} = \sum_{i=1}^{N-N_F} \mathbf{P}^{CVA}\ \mathbf{F}\ \mathbf{P}^{CVA}\,(i) \qquad (\mathbf{P}^{CVA} \equiv \sum_p \mid p\rangle\langle p \mid)$$

есть $(N{-}N_F)$-частичный гамильтониан для ВОВ электронов, построенный на фокиане, см. ур. (3.1) для $\mathbf{F}$) с собственной функцией $\Psi^{[0]}$ для основного состояния (для простоты мы рассмотрим случай невырожденного состояния, хотя это ограничение и не является важным),

$$\mathbf{V}^{\rm corr} \equiv \mathbf{H}^{\rm Fr} - \mathbf{H}^{[0]} \ .$$

Члены разложения ТВ для энергии состояния в приближении замороженного остова ($E \equiv E' - E_0^F$) и волновой функции (Ψ),

$$\begin{aligned} &E = E^{[0]} + E^{[1]} + E^{[2]} + \cdots \ , \\ &\Psi = \Psi^{[0]} + \Psi^{[1]} + \cdots \end{aligned} \tag{3.35}$$

могут быть записаны как

$$
\begin{aligned}
E^{[0]} &= \sum_w \varepsilon_w \ , \\
E^{[1]} &= -\sum_{w<w'} (V_{ww,w'w'} - V_{ww',w'w}) \ , \\
\Psi^{[1]} &= \sum_{w<w'} \sum_{a<b} \frac{(V_{aw,bw'} - V_{aw',bw})}{\varepsilon_w + \varepsilon_{w'} - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \mathbf{b}_b^+ \mathbf{b}_a^+ \mathbf{b}_w \mathbf{b}_{w'} \Psi^{[0]} \ , \qquad (3.36) \\
E^{[2]} &= \sum_{w<w'} \sum_{a<b} \frac{|V_{aw,bw'} - V_{aw',bw}|^2}{\varepsilon_w + \varepsilon_{w'} - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \ .
\end{aligned}
$$

Фактически те же самые выражения могут быть получены для энергии и псевдоволновой функции в случае гамильтониана $\widetilde{\mathbf{H}}$ (3.21) с оператором ЭПО:

$$
\begin{aligned}
\widetilde{E} &= E^{[0]} + \widetilde{E}^{[1]} + \widetilde{E}^{[2]} + \cdots \ , \\
\widetilde{\Psi} &= \widetilde{\Psi}^{[0]} + \widetilde{\Psi}^{[1]} + \cdots \ .
\end{aligned}
$$

Важность воспроизведения одноэлектронных энергий при генерации компонент ЭПО (2.9) за счет инверсии уравнений Хартри-Фока вполне ясна из выражений (3.36). Точность их воспроизведения должна быть, по меньшей мере, сравнима с точностью воспроизведения двухэлектронных интегралов (что особенно важно в случаях квазивырождения, когда знаменатели в (3.36) могут быть очень малыми). Как ранее подчеркивалось, одноэлектронные энергии могут быть очень точно отслежены в процедуре генерации обобщенного ЭПО (см. раздел 2.2).

Легко видеть, что разность между выражениями $\widetilde{E}$ и E из-за замены двухэлектронных интегралов появляется уже в первом порядке ТВ для энергетических поправок $E^{[1]}$ и $\widetilde{E}^{[1]}$. Эти ошибки могут быть сделаны пренебрежимыми для валентных состояний при использовании ОЭПО, однако они все же не будут малыми для ВО состояний, если последние описываются безузловыми псевдоспинорами. В частности, это обстоятельство будет приводить к существенным ошибкам в ОЭПО расчетах свойств соединений d, f-элементов, имеющих открытые оболочки, локализованные во внешней остовной области и обычно описываемые безузловыми псевдоспинорами. Требуются дополнительные изменения в операторе эффективного потенциала для уменьшения уровня его ошибок в таких случаях без расширения пространства ВО электронов, эти изменения рассматриваются в главе 4.

Хорошо известно, что электронная структура молекулы в валентной области может полностью измениться при образовании химической связи или при возбуждении валентных электронов, в то время как внешняя остовная область обычно возмущается существенно слабее даже в случае d, f-элементов. Изменением корреляционной структуры ВО оболочек часто можно пренебречь, сохранив все же достаточно высокую точность. Поэтому точность воспроизведения для двухэлектронных интегралов с функциями, локализованными в валентной области должна быть, конечно же, существенно выше, чем для интегралов с функциями из ВО области. Из результатов предыдущего параграфа ясно, что это условие находится в хорошем согласии с используемой техникой сглаживания спиноров. На практике отношение погрешностей сглаживания для рассматриваемых интегралов составляет около двух порядков величины. Все выполненные атомные расчеты подтверждают, что метод О(Р)ЭПО позволяет воспроизводить корреляционную структуру в валентной области с очень высокой точностью, на порядок превосходящей точность радиально-локальных (Р)ЭПО (см. таблицы V, VI и VII с результатами КВ расчетов для атомов Ba, Hg и Tl в работе [85], а также расчеты, приведенные в работах [86–88, 90]). Что же касается ВО области, то в первую очередь следует рассмотреть два наиболее важных эффекта, представляющих интерес для рассматриваемых нами задач: *(а)* релаксацию ВО оболочек, обусловленную изменениями в валентной области, и *(б)* возбуждение ВО электронов.

3.2.2 Релаксация внешних остовных оболочек

Рассмотрим эффективный одноэлектронный оператор $\mathbf{V}^{\rm ext}(\vec{r})$, который описывает внешнее по отношению к ВО области возмущение, вызванное какими-либо изменениями в окружающей ее области (образованием химической связи, внешними полями и т.п.). Возмущение $\mathbf{V}^{\rm ext}(\vec{r})$ приводит к релаксации остовных оболочек и оно, как правило, мало во внешней остовной области по сравнению с действующими там же ХФ полями.

В пренебрежении корреляциями, в случае гамильтониана с возмущением $\mathbf{V}^{\rm ext}$ (вместо $\mathbf{V}^{\rm corr}$ в (3.34)) можно написать следующие выражения для вкладов ТВ в полную энергию E и волновую функцию Ψ, учитывающие релаксацию ВО оболочек:

$$\begin{aligned} E_{OC}^{[1]} &= \sum_c \langle\psi_c|\mathbf{V}^{\rm ext}|\psi_c\rangle \ , \\ \Psi_{OC}^{[1]} &= \sum_c\sum_a \frac{\langle\psi_a|\mathbf{V}^{\rm ext}|\psi_c\rangle}{\varepsilon_c-\varepsilon_a}\mathbf{b}_a^+\mathbf{b}_c\Psi^{[0]} \ , \\ E_{OC}^{[2]} &= \sum_c\sum_a \frac{|\langle\psi_a|\mathbf{V}^{\rm ext}|\psi_c\rangle|^2}{\varepsilon_c-\varepsilon_a} \ . \end{aligned} \qquad (3.37)$$

Из выражений (3.37) видно, что пространственная разделенность между ВО и В оболочками приводит к относительно малым величинам числителей в выражениях для $\Psi_{OC}^{[1]}$ и $E_{OC}^{[2]}$ (поскольку возмущение $\mathbf{V}^{\rm ext}$ либо локализовано в валентной области, либо описывается локальным оператором). В то же время одноэлектронные энергии ВО состояний — ε_c — отрицательные и достаточно большие, а величины ε_a — либо достаточно малые (валентные) отрицательные энергии, либо положительные, если все остовные состояния заняты в невозмущенной ВФ. Энергетическая отделенность ВО состояний приводит к достаточно большим (отрицательным) значениям знаменателей в (3.37) (т.е. $\varepsilon_c \ll \varepsilon_v$ и $\varepsilon_v < \varepsilon_a$). Заметим, что $\parallel \mathbf{V}^{\rm ext} \parallel$ — порядка $|\varepsilon_v|$. Рассмотренный случай имеет место для низколежащих состояний всех атомов за исключением d,f-элементов, для которых знаменатели могут быть достаточно малыми, поскольку $\varepsilon_c \sim \varepsilon_v$ для виртуальных состояний из открытых в $\Psi_{OC}^{[0]}$ внешних остовных d,f-оболочек. В то же время, примешивание других виртуальных состояний и, в более высоких порядках ТВ, валентных состояний к рассматриваемым d,f-состояниям невелико либо из-за относительной малости числителей, либо из-за больших значений знаменателей (несколько процентов на практике).

Таким образом, изменение электронной структуры в ВО области, вызванное возмущением $\mathbf{V}^{\rm ext}$ в валентной области, может рассматриваться как малое возмущение, если имеет место пространственная и энергетическая разделенность между ВО и В оболочками, что верно для s, p-элементов. Это тем более относится к изменению корреляционной структуры в ВО области, которым во многих случаях просто можно пренебречь. Следовательно, относительно плохое воспроизведение двухэлектронных интегралов с ВО состояниями по сравнению с интегралами, содержащими только локализованные в валентной области состояния, компенсируется относительно малыми изменениями электронной (корреляционной) структуры в ВО области. Такая ситуация имеет место во многих представляющих интерес физико-химических приложениях.

3.2.3 Переходы с возбуждением внешних остовных электронов

Как ранее отмечалось, низколежащие состояния переходных металлов, лантанидов, актинидов и их соединений имеют конфигурации с открытыми, локализованными в ВО области d и/или f оболочками, но с одноэлектронными энергиями валентных оболочек, имеющими бóльшие главные квантовые числа ($n_v = n_{omc}+1, n_{omc}+2$). Для минимизации числа явно включенных в ЭПО расчет электронов, внешние остовные d, f-оболочки обычно описываются безузловыми псевдоспинорами, а значит и погрешности в воспроизведении энергий перехода и других свойств при возбуждении этих оболочек будут достаточно большими.

Рассмотрим выражение для основного ($\Psi^{[0]}$) и возбужденного (Ψ^X) состояний в одноконфигурационном приближении, и пусть они различаются только одночастичным низкоэнергетическим возбуждением (переходы с возбуждениями более высокой кратности могут быть рассмотрены аналогичным образом):

$$\Psi^X = \mathbf{b^+}_a \mathbf{b}_{w_0} \Psi^{[0]} \ .$$

С учетом выражений для полных энергий этих состояний получаем:

$$\begin{aligned} E_0 &= E^{[0]}+E^{[1]} = \langle \Psi^{[0]} | \mathbf{H}^{Fr} | \Psi^{[0]} \rangle = \sum_w \varepsilon_w - \frac{1}{2} \sum_{w,w'} (V_{ww,w'w'} - V_{ww',w'w}), \\ E_X &= \langle \Psi^X | \mathbf{H}^{Fr} | \Psi^X \rangle = E_0 + \varepsilon_a - \varepsilon_{w_0} - (V_{w_0w_0,aa} - V_{w_0a,aw_0}) \ . \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ошибки воспроизведения посредством приближения ЭПО последних двух членов в ур. (3.38) в переходах с возбуждением валентных оболочек (описываемых узловыми псевдоспинорами $w \equiv v$) будут достаточно малы, поскольку все индексы в интегралах $V_{v_0 v_0,aa}$ и $V_{v_0 a,av_0}$ принадлежат состояниям, локализованным в валентной области (включая низкоэнергетические виртуальные состояния). В случае же возбуждения ВО одноэлектронных состояний d, f, описываемых безузловыми псевдоспинорами (т.е. $w \equiv c$), погрешности воспроизведения интегралов $V_{c_0 c_0,aa}$ и $V_{c_0 a,ac_0}$ в приближении ЭПО существенно больше, и они не могут игнорироваться в прецизионных расчетах. Абсолютные и относительные ошибки воспроизведения двухэлектронных интегралов за счет замены исходных спиноров псевдоспинорами для атома бария представлены в таблице 3.1, а ошибки воспроизведения энергий перехода для бария без учета релаксации оболочек представлены в последнем столбце таблицы 3.2. Аналогичный уровень погрешностей наблюдается и для других элементов.

Более того, внешние остовные d, f-состояния нельзя рассматривать как "замороженные" при возбуждении ВО электронов. Такое возбуждение сопровождается существенным изменением хартри-фоковского поля в ВО области, амплитуду которого можно оценить как $\sim 1/r_{\mathrm{omc}}$, что в свою очередь приводит к заметной релаксации ВО состояний ψ_c (см. (3.37)). Хотя изменение внешних остовных состояний относительно мало ($\|\delta\psi_c\| \ll 1$), само изменение $\delta\psi_c$ также локализовано в ВО области, в которой и возникают ошибки воспроизведения двухэлектронных интегралов в результате сглаживания (см. таблицу 3.1). Учет релаксации $\delta\psi_c$ приводит к существенным погрешностям в воспроизведении энергий перехода посредством ЭПО, что легко видеть из сравнения погрешностей, приведенных во втором и четвертом столбцах таблицы 3.2. Представленные рассуждения подтверждаются результатами многочисленных расчетов нашей группы (см. таблицы IX–XI РЭПО/ССП расчетов энергий перехода в атомах Ba, Ag и U в сравнении с ДХФ расчетами, а также таблицы в работах [84, 85, 92]). Погрешности РЭПО/ССП расчетов достигают 1000 см$^{-1}$ и более, они на 1–2 порядка величины выше ошибок воспроизведения энергий перехода при возбуждении валентных электронов.

Самый простой способ уменьшить вышеуказанные погрешности — включить бо́льшее число электронов в ЭПО расчет, таким образом уменьшая радиусы сшивки R_c. Однако столь существенное увеличение пространства явно включенных в расчет электронов весьма нежелательно на практике. Существует, тем не менее, другой путь многократного уменьшения этих ошибок при учете относительно малой релаксации ВО оболочек, имеющей место в большинстве приложений — это добавить к операторам радиально-локального РЭПО или ОРЭПО с сепарабельной поправкой новые члены для лу́чшего описания возбуждений d, f-оболочек — "самосогласованные" поправки и двухэлектронные поправки на расщепление в термы. Эти версии ЭПО рассматриваются в главе 4.

3.3 "Замораживание" внешних остовных оболочек (псевдоспиноров). Расчет атома Tl

В практических расчетах молекул с тяжелыми атомами целью является достижение некоторой требуемой точности при коррелировании наименее возможного для данной задачи числа электронов, таким образом минимизируя вычислительные издержки. Для выполнения прецизионных расчетов каких-либо свойств необходимо учитывать электронные корреляции не только в валентных областях тяжелых атомов или содержащей их молекулы, но также в остовах этих атомов и между остовными и валентными электронами. Перед выполнением молекулярного расчета с РЭПО важно проанализировать электронную структуру низколежащих атомных состояний, которые дают основной вклад в конфигурационную структуру рассчитываемых состояний молекулы, т.е. определить состояние данного атома в молекуле. Затем следует решить, какое число (внешних) остовных электронов должно быть рассмотрено явно при использовании РЭПО для данного атома (с учетом их корреляционных и релаксационных вкладов), чтобы достичь требуемой точности расчета изучаемого свойства молекулы. Однако, безузловые РЭПО и ОРЭПО, сгенерированные для заданного числа явно учитываемых в расчете остовных электронов, не всегда позволяют добиваться точности расчета, которая может быть достигнута в соответствующем полноэлектронном расчете. Это, в частности, имеет место в случае атома таллия с ведущей конфигурацией $5d^{10}6s^26p^1$ в основном состоянии, а также для его соединений, что было продемонстрировано нами в одноконфигурационных расчетах [83, 84] и в корреляционных расчетах [89] с использованием пакетов программ HFD/CI [155, 156], MRD-CI [89, 145, 138, 167–169] и MOLGEP [162].

Для расчета спин-орбитального расщепления основного состояния атома Tl, $^2P^o_{1/2} - {}^2P^o_{3/2}$, а также энергий перехода в другие низколежащие состояния атома на уровне "химической" точности, необходимо коррелировать по меньшей мере 13 внешних электронов, т.е. включая $5d$-оболочку. Это показано в серии расчетов (например, см. [26, 72, 170, 171]) методом КВ и подтверждено в наших расчетах [85, 89] на одноэлектронном базисе, включающем гармоники типа f и g для учета главным образом поляризации $5d$-оболочки. Некоторые наши результаты ОРЭПО/13эл-МСД-КВ расчета [89] спин-орбитального расщепления основного состояния таллия приведены в таблице 3.3 в сравнении с нашими ДХФ/3эл-КВ и ОРЭПО/3эл-КВ расчетами [85], а также ДХФ(Б)/35эл-РСК-ОД расчетами группы Калдора, в которых кроме $5d$ коррелируются также остовные $4f, 5s$ и $5p$ оболочки [172].

Хотя одноконфигурационные расчеты (см. [83, 84] приводят к отклонению от экспериментального значения для данного СО расщепления на уровне всего -100 см$^{-1}$, эта ошибка увеличивается в расчетах с тремя коррелируемыми электронами до -600 см$^{-1}$ [26]. При учете корреляций 13 электронов отклонение уменьшается до уровня -400 см$^{-1}$ [26, 89], а учет корреляций 35 электронов [172] позволяет уменьшить эту ошибку до уровня -100 см$^{-1}$.

Очевидно, что $5d$ оболочка таллия также должна быть явно включена и в расчет содержащих его молекул, чтобы учесть релаксацию (поляризацию) остова Tl с хорошей точностью. В таких расчетах было бы оптимальным использовать РЭПО для таллия, в которых только 13 внешних электронов учитываются явным образом, такие как РЭПО Росса с соавторами [160] или вариант "валентного" РЭПО [83], сгенерированного нашей группой. Однако ни один из известных безузловых вариантов 13эл-РЭПО не позволяет достигать вышеупомянутой химической точности. При выполнении расчетов Tl и TlH с использованием вариантов РЭПО, в которых только 13 внешних электронов таллия рассматриваются явным образом (13эл-РЭПО), необходимо учитывать то обстоятельство, что корреляции между ВО и В электронами, занимающими соответственно $5d$ и ns, np, nd $(n = 6, 7, \ldots)$ оболочки, не могут быть описаны с высокой точностью, поскольку сглаженные валентные псевдоспиноры имеют неправильную форму во внешней остовной области.

Пусть $\phi^{corr}_{w,a}(r)$ — одноэлектронные функции, описывающие наиболее важные корреляции занятых состояний $\phi^{\rm occ}_w$, где $w = c, v$ — индексы для ВО и В спиноров. Они являются линейными комбинациями виртуальных спиноров и обычно локализованы в той же пространственной области, где и ϕ^{occ}_w. Поэтому "прямые" вклады от исходных кулоновских двухэлектронных интегралов,

$$\int_{\mathbf{r}} d\mathbf{r}\ \phi^{corr^\dagger}_{c,a'}(\mathbf{r})\phi^{occ}_c(\mathbf{r})\ \int_{\mathbf{r}'} d\mathbf{r}'\ \phi^{corr^\dagger}_{v,a}(\mathbf{r}')\phi^{occ}_v(\mathbf{r}')\ \frac{1}{\mathbf{r}{-}\mathbf{r}'}\ , \qquad (3.39)$$

описывающие корреляцию (типа ВО-В) состояний ϕ^{occ}_c и ϕ^{occ}_v могут быть воспроизведены с относительно хорошей точностью соответствующими интегралами, построенными на псевдоспинорах, несмотря на их локализацию в разных пространственных областях. В то же время двухэлектронные интегралы, описывающие "обменные" корреляционные вклады типа ВО-В,

$$\int_{\mathbf{r}} d\mathbf{r}\ \phi^{corr^\dagger}_{c,a'}(\mathbf{r})\phi^{occ}_v(\mathbf{r})\ \int_{\mathbf{r}'} d\mathbf{r}'\ \phi^{corr^\dagger}_{v,a}(\mathbf{r}')\phi^{occ}_c(\mathbf{r}')\ \frac{1}{\mathbf{r}{-}\mathbf{r}'}\ , \qquad (3.40)$$

не могут быть корректно воспроизведены, поскольку валентные функции ϕ^{occ}_v и $\phi^{corr}_{v,a}$ сглажены в области локализации внешних остовных псевдоспиноров (см. также [85, 89]).

Чтобы преодолеть этот недостаток описания ВО-В корреляций со сглаженными псевдоспинорами, нужно использовать такие РЭПО, в которых по меньшей мере $5s, 5p$ оболочки (21 внешний электрон) таллия учтены явно, поскольку ортогональные к ним валентные и виртуальные ns, np $(n = 6, 7, \ldots)$ псевдоспиноры в случае 21эл-ОРЭПО имеют уже правильное поведение во внешней остовной области. Спиноры $5p$ имеют энергии в 4 раза больше и средние радиусы в 1.4 раза короче чем спиноры $5d$. Более того, их угловые корреляции подавлены по сравнению с угловыми корреляциями $5d$ оболочки, поскольку наиболее важные поляризационные функции ($5d$ — для состояний $5p$ и $5p$ — для состояний $5s$) полностью заняты в ведущих конфигурациях низколежащих состояний. Следовательно, состояния $5s, 5p$ существенно менее активны химически.

Первые такие 21-электронные РЭПО, ОРЭПО и "остовный" РЭПО, для которых вышеупомянутые недостатки ранее предложенных 13-электронных вариантов РЭПО преодолены, были сгенерированы и протестированы в одноконфигурационных расчетах нашей группой [83, 84], причем в случае ОРЭПО одновременно были устранены и другие недостатки полулокальных РЭПО за счет добавления сепарабельной поправки к оператору РЭПО. Позднее 21эл-ФЭПП были построены штуттгартской группой [72]. В работе [83] было также показано, что при использовании 21эл-ОРЭПО псевдоспиноры $5s, 5p$ могут быть заморожены в расчетах, но точность такого 21эл/8зс-ОРЭПО все же будет значительно (до порядка величины) выше точности всех безузловых 13эл-РЭПО.

Для того, чтобы "заморозить" псевдоспиноры $5s$ и $5p$, можно применить технику сдвига уровней [85] (см. также параграф 1.4.1). Следуя Фудзинаге с соавторами [44, 73–77], для этого к исходному оператору эффективного потенциала добавляются матричные элементы кулоновского ($\widetilde{\mathbf{J}}$) и зависящего от спина обменного ($\widetilde{\mathbf{K}}$) операторов ССП, $\mathbf{W} \equiv \widetilde{\mathbf{J}} - \widetilde{\mathbf{K}}$, с замораживаемыми остовными псевдоспинорами к одноэлектронной части гамильтониана с членами, обеспечивающими сдвиг энергий замораживаемых остовных псевдоспиноров в спектр высоковозбужденных виртуальных состояний:

$$\sum_{n_{c_f},l,\pm} B_{n_{c_f}l\pm}\ \widetilde{\mathbf{P}}_{n_{c_f}l\pm}(r)\ , \tag{3.41}$$

где $B_{n_{c_f}l\pm}$ – величины сдвига одноэлектронных энергий для замораживаемых псевдоспиноров $\widetilde{\phi}_{n_{c_f}l\pm}(r)$ (более подробно см. параграф 1.4.1). В случае таллия $B_{n_{c_f}l\pm} \sim |(5{\div}10)\varepsilon_{n_{c_f}l\pm}|$ для $5s_{1/2}, 5p_{1/2,3/2}$.

Важно отметить, что все члены в (3.41) могут быть легко переписаны в спин-орбитальной форме с использованием тождества (1.15), как это было сделано нами ранее для оператора ОРЭПО. Это означает, что ВО псевдо*спиноры* могут быть заморожены в расчетах на *спин-орбитальном* базисе, причем все одноэлектронные и двухэлектронные интегралы с индексами замораживаемых спиноров полностью исключаются из расчета уже на стадии вычисления матричных элементов эффективного гамильтониана, как это и реализовано в пакете программ MOLGEP [162]. При этом число двухэлектронных интегралов сокращается многократно по сравнению с тем случаем, когда используется базис спинорного типа. Более того, техника замораживания может быть использована в двухшаговых расчетах, в которых на первой стадии (без учета СО взаимодействия) находятся низколежащие решения ΛS-типа, а на второй стадии расчета диагонализуется гамильтониан с учетом спин-орбитального взаимодействия уже на небольшом числе ранее полученных ΛS-решений. Впервые она была использована нами в расчетах параметров спин-вращательного гамильтониана в молекулах BaF и YbF на спин-орбитальном базисе [11, 12].

Обсуждаемая техника замораживания может быть успешно применена к тем ВО оболочкам, для которых учет СО взаимодействия более важен, чем учет корреляционных и релаксационных эффектов. Тогда последними можно пренебречь либо учесть в рамках вариантов коррелированного ОРЭПО (см. ниже), а оставшиеся рассматриваемые явно ВОВ оболочки могут быть эффективно описаны с помощью СО базиса. В случае Tl могут быть заморожены таким образом подоболочки $5p_{1/2,3/2}$, в то время как подоболочки $5d_{3/2,5/2}$ нужно рассматривать в расчете явно. Замораживание части ВО оболочек позволяет оптимизировать атомный базис только для тех оболочек, которые релаксируют или явно коррелируются в последующих расчетах, минимизируя таким образом требования к вычислительным ресурсам. В противном случае, если, например, оболочка $5p$ рассматривается в расчете явно, использование спинорного базиса может оказаться даже более эффективным, чем спин-орбитального.

С использованием пакета GRECP/HFJ [157] в одноконфигурационных расчетах [83] было получено, что СО расщепление оболочки $5p$ увеличивает суммарное СО расщепление основного состояния ${}^2P^o$ на 400 см$^{-1}$, и в то же время СО расщепление оболочки $5d$ уменьшает его на приблизительно ту же величину. Поэтому в расчетах с химической точностью важно замораживать именно псевдо*спиноры* $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$, а не какие-либо "усредненные" псевдо*орбитали* $5p$, если СО взаимодействие учитывается не только в валентной области, но и в $5d$ оболочке.

3.3.1 Спектроскопические постоянные основного состояния молекулы TlH

Явное включение $5d$-электронов в прецизионный расчет молекулы TlH необходимо не только для учета больших корреляционных эффектов между $5d$ и валентными электронами таллия, но также из-за поляризации $5d$-оболочки водородом, которая, в свою очередь, оказывает значительное влияние на формирование химической связи. Эта релаксация не может быть учтена с очень высокой точностью при использовании поляризационных потенциалов [62, 66–72] в комбинации, например, с 3эл-РЭПО [83, 84]. Влияние атома водорода в молекуле TlH на поляризацию оболочек $5p$, $5s$ и $4f$ таллия существенно слабее и ей можно пренебречь при уровне точности в несколько сотен см$^{-1}$ для энергий диссоциации и возбуждения. Мы не будем учитывать релаксацию оболочек $5p$, $5s$ и $4f$ в расчетах спектроскопических постоянных молекулы TlH.

В расчете свойств основного состояния молекулы TlH (см. таблицу 3.4) мы использовали контрактированные базисы функций гауссова типа[6] [4,4,4,3,2] для таллия и [4,3,1] для водорода. Базис (6,3,1) примитивных гауссиан для водорода был взят из работы Даннинга [127]. Спин-адаптированные многоэлектронные базисные функции (САФ) были отселектированы в неприводимых представлениях $^1A_1$, $^3B_1$, $^3B_2$ и $^3A_2$ ΛS-типа группы C_{2v}, поскольку триплетные состояния наиболее сильно подмешиваются спин-орбитальным взаимодействием к основному состоянию $^1A_1$ (или $^1\Sigma^+$ в группе $C_{\infty v}$) в нерелятивистской классификации, приводя к релятивистскому 0^+ основному состоянию в представлении двойной группы $C^*_{\infty v}$.

[6] См. *http://www.qchem.pnpi.spb.ru* и работу [89] для деталей по оптимизации используемых базисов.

Были выполнены три серии расчетов молекулы TlH для 16 межатомных расстояний. В этих сериях ссылочные СО состояния $\Psi_0^{(0+1')SO}$ построены с использованием пакетов программ MOLGEP [162] и MRD-CI [145] при диагонализации гамильтониана $\mathbf{H}$ на совокупности ссылочных САФ – "основных" САФ (см. ниже) и всех однократно-возбужденных САФ (ОВ-САФ) по отношению к одноконфигурационному хартри-фоковскому состоянию TlH с симметрией $^1A_1$, полученному, в свою очередь, в УОРЭПО/ССП расчете (т.е. с усредненной по спину частью ОРЭПО). Эта конфигурация дает вклад более 90 % в искомую волновую функцию молекулы TlH.

Первая серия расчетов выполнялась для приготовления оптимального набора основных конфигураций, используемых во второй серии КВ расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия (СО-КВ). Только одна хартри-фоковская конфигурация, имеющая наинизшую энергию в каждом из используемых в расчете неприводимых представлений ΛS-типа включалась в пространство основных СО конфигураций, и вместе с описанными выше ОВ-САФ конфигурациями они образовали пространство ссылочных СО конфигураций.

Для второй серии расчетов были отселектированы в качестве основных такие САФ, которые имели максимальные коэффициенты КВ в первом серии. Всего 37 основных конфигураций (из всех представлений ΛS) было отобрано. Относительно малые пороги (см. параграф 1.6.1), T_1=1.0 и T_2=0.1 μE_h, использовались для последующей экстраполяции $T\to 0$ [89, 167], так что около 20000 и 85000 САФ всего было отселектировано в представлениях ΛS вместе взятых.

В наиболее трудоемкой третьей серии расчетов в качестве основных САФ использовались конфигурации, имеющие максимальные коэффициенты КВ во второй серии расчетов. Всего около 320 основных САФ было отобрано, а пороги для последующего МСД-КВ расчета были установлены равными T_1=0.1 и T_2=0.05 μE_h. Около 70000 и 130000 САФ соответственно принимали участие в заключительных СО-КВ расчетах (в ΛS-представлениях вместе взятых).

Из результатов, собранных в таблице 3.4 видно, что ОСБН (см. раздел 1.5 и [132, 133]) довольно велика, и УПСБ должна быть учтена в прецизионных расчетах спектроскопических постоянных. ОСБН исследовалась в расчетах катиона Tl^+ в молекулярном базисе для тех же межатомных расстояний, что и в молекуле TlH (но, разумеется, без атома водорода). Эта ошибка также оценивалась и в расчетах аниона Tl^- для трех межатомных расстояний. Тот же самый молекулярный базис был использован для атомов Tl и H, что и в расчетах молекулы TlH. Основной вклад ОСБН в полную энергию осуществляется за счет оболочек $5d^{10}$ и $6s^2$ в случае Tl^+, в то время как изменение ОСБН при добавлении связывающих в TlH $6p$-электронов (разность энергий расчетов Tl^+ и Tl^-) можно рассматривать как относительно малое по сравнению с другими ошибками расчета (замораживание остова Tl и использование порогов селекции в КВ расчете). Учет УПСБ в расчетах спектроскопических свойств TlH осуществлялся для каждой точки потенциальной кривой в результате вычитания из полной энергии TlH величины ОСБН для Tl^+, т.е. только для $5d, 6s$ оболочек Tl.

После применения поправки на нулевой порог (T=0), обобщенной поправки Дэвидсона (на четырехкратные возбуждения) и УПСБ, вычисленные свойства TlH оказались в очень хорошем согласии с экспериментальными данными как во второй серии расчетов, так и в третьей. Достигнутое согласие с экспериментом значительно выше, чем в других известных расчетах, которые также представлены в таблице 3.4.

3.4 Учет брейтовского межэлектронного взаимодействия в ОРЭПО

Оценим вклады в энергия тяжелого атома (или молекулы с тяжелыми атомами) от брейтовского взаимодействия между электронами, принадлежащими различным оболочкам.

Поскольку для несвязанного одноэлектронного состояния P

$$\langle P|\vec{\alpha}|P\rangle \sim \frac{\langle\vec{v}\rangle_P}{c}\ , \qquad \frac{\langle v\rangle_P}{c} \sim \alpha Z_P^*\ ,$$

где $\vec{\alpha}$ — матрицы Дирака, α — постоянная тонкой структуры, Z_P^* — эффективный заряд остова по отношению к электрону, занимающему состояние P, $Z_P^*{=}Z{-}N_c^P$, Z — заряд ядра, а N_c^P — число остовных по отношению к состоянию P электронов.

Кроме того, $\langle\frac{1}{r_{12}}\rangle$ может быть оценено как $\langle\frac{1}{r}\rangle$ для наиболее внешнего из двух состояний P, Q:

$$\langle PQ|\frac{1}{r_{12}}|PQ\rangle \sim \min\left[\langle P|\frac{1}{r}|P\rangle, \langle Q|\frac{1}{r}|Q\rangle\right] \sim \min\left[Z_P^*, Z_Q^*\right] \ .$$

В результате, брейтовское взаимодействие между одноэлектронными состояниями P и Q можно оценить как

$$B_{PQ} \sim \alpha^2 Z_P^* Z_Q^* \cdot \min\left[Z_P^*, Z_Q^*\right] \cdot \mathcal{F}(Z, \ldots) \ ,$$

где введен корректирующий множитель $\mathcal{F}(Z,\ldots) \sim [1 \div \frac{1}{100}]$, который в первом приближении *уменьшается* с ростом Z, а также зависит от особенностей электронной структуры рассматриваемой системы (угловых и полных моментов одноэлектронных состояний P, Q и др.).

Если оба электрона валентные, т.е. $P{\equiv}v$ и $Q{\equiv}v'$, получаем, что $Z_{P,Q}^* \sim 1$, и в результате

$$\mathcal{F}^{-1} B_{vv'} \sim \alpha^2 \ \approx \frac{1}{2}{\cdot}10^{-4} \text{ а.е.} \ \approx 10 \text{ см}^{-1} \ .$$

Для ИО электронов, занимающих заполненные оболочки, которые могут быть рассмотрены как замороженные (индекс f) в расчетах интересующих нас свойств и процессов, только обменная часть двухэлектронного брейтовского взаимодействия между валентным и ИО электронами, B_{fv}, дает ненулевой вклад. Для самой внутренней оболочки, $1s$, $P{\equiv}f$, и для тяжелого атома мы получаем, что $Z_P^*{\sim}Z{\sim}100$ по порядку величины, поэтому

$$\mathcal{F}^{-1} B_{fv} \sim \alpha^2{\cdot}100 \approx \frac{1}{2}{\cdot}10^{-2} \text{ а.е.} \ \approx 1000 \text{ см}^{-1} \ ,$$

что весьма существенно для расчетов на уровне химической точности. (Вклад от обменного взаимодействия существенно меньше чем от кулоновского члена, так что более реалистической оценкой будет $B_{fv} {\sim} 100$ см$^{-1}$.)

Если оба электрона — внутренние остовные, то легко видеть, что брейтовское взаимодействие будет того же порядка, как и кулоновское взаимодействие между этими электронами. Хотя $B_{ff'}$ не дает прямого вклада (т.е. в первом порядке ТВ) в "разностные" (валентные) свойства и в (О)РЭПО, но он может привести к существенной релаксации не только остовных но и валентных оболочек. Эта релаксация, в свою очередь, может быть учтена при самосогласованном учете брейтовского взаимодействия уже в рамках метода ДХФБ.

Для ВО электронов брейтовские эффекты будут, конечно же, заметно больше чем для валентных, но в в физико-химичесских процессах релаксация ВО оболочек проявляется на валентных свойствах относительно слабо, и, поэтому при анализе брейтовских вкладов они могут рассматриваться как замороженные оболочки.

Итак, в расчетах атомов и молекул можно полностью пренебречь вкладами типа $B_{vv'}$ и "заморозить" после одноэлектронного ДХФБ расчета брейтовские вклады от взаимодействия с ВО оболочками типа $B_{cc'}$ и B_{cv}. Последние члены вместе с вкладами типа $B_{ff'}$ приведут к вкладам в потенциалы U_{nlj} на стадии генерации (О)РЭПО от хартри-фоковского поля за счет учета релаксации ИО и ВО состояний при включении брейтовского взаимодействия. Эффективные одноэлектронные операторы для брейтовских вкладов типа B_{fw} на пространстве ВО и В электронов, $B^{\rm Ef}_{fw}$, имеют тот же вид, что и обменный зависящий от спина $f{-}w$ вклад хартри-фоковского поля от замораживаемых спиноров в потенциале Фудзинаги. В результате, эффективный оператор от брейтовского взаимодействия с учетом сглаживания спиноров в остове может быть представлен в виде

$$B^{\rm Ef} \ = \ \sum_{lj} V^{Br}_{lj}(r) \mathbf{P}_{lj} \ ,$$

который имеет ту же спин-угловую структуру, что и стандартный радиально-локальный оператор РЭПО. Таким образом, он может быть непосредственно учтен, если для генерации ВО и В биспиноров решаются уравнения ДХФБ вместо уравнений ДХФ , однако в процедуре инверсии уравнений ХФ при вычислении компонент эффективного потенциала используется обычное межэлектронное кулоновское взаимодействие, а не взаимодействие Кулона-Брейта. После чего, естественно, в РЭПО расчетах следует учитывать только кулоновское взаимодействие между электронами, что позволит в несколько раз сократить число (и время расчета) двухэлектронных интегралов по сравнению со случаем, когда релятивистское межэлектронное взаимодействие рассматривается явным образом.

Расчеты энергий возбуждения для атома экаталлия (E113)

Результаты расчетов атома экаталлия (E113) представлены в таблице 3.5. Погрешности ОРЭПО собраны в две группы. Ошибки для переходов *без изменения* числа заполнения оболочки $6d$ очень малы. Погрешности же для переходов *с изменением* числа заполнения оболочки $6d$ — около 400 см$^{-1}$. Последние все же имеют систематический характер, они объясняются тем, что оболочка $6d$ в используемой версии ОРЭПО описываются безузловыми псевдоспинорами. Эти ошибки, естественно, могут быть уменьшены на порядок (и более) при включении $5d$-электронов в ОРЭПО расчет явным образом. Другой, более экономичный способ уменьшения этих ОРЭПО ошибок (до порядка величины) описывается в главе 4.

3.5 Учет остовно-валентных корреляций посредством ОРЭПО

На примере атома ртути в работах [87, 147] была исследована важность учета корреляций внутренних остовных электронов с помощью комбинированного метода ТВ2/КВ [173] и метода РСК [16, 159]. Получено, что по меньшей мере для 34 внешних электронов (занимающих ИО оболочку $4f$, ВО оболочки $5s, 5p, 5d$ и валентные оболочки $6s, 6p$ и т.д.) атома ртути должны быть учтены корреляции и одноэлектронный базис должен иметь гармоники вплоть до углового момента h для того, чтобы достичь надежного согласия с экспериментальными энергиями перехода в низколежащие состояния в пределах 200 см$^{-1}$, тогда как ошибками от использования различных моделей ядра, квантово-электродинамическими эффектами и т.п. можно пренебречь. В противном случае, например при использовании 20эл-РЭПО, известных из литературы, энергии возбуждения из основного состояния не могут быть вычислены с точностью выше, чем 300–600 см$^{-1}$.

В то же время наши тестовые расчеты показали, что основной вклад (около 80%) от корреляций с внутренней остовной оболочкой $4f$ в

ТВ2/КВ расчете осуществляется за счет одноэлектронного ТВ2 вклада типа собственной энергии, а значит этот вклад может быть учтен посредством 20эл-ОРЭПО уже на стадии его генерации, т.е. эффекты корреляции с оболочкой $4f$ могут быть включены в оператор ОРЭПО. Схема построения "коррелированного" ОРЭПО (КОРЭПО) была впервые предложена нами в работе [85], в ней посредством КОРЭПО описываются корреляции типа ИО-ИО, ИО-ВО и ИО-В, учитывая малую релаксацию внутренних остовных оболочек при формировании химической связи. В прецизионных молекулярных КОРЭПО расчетах корреляции типа ВО-ВО, ВО-В и В-В должны учитываться явно. Возвращаясь к расчету атома Tl и молекулы TlF (см. раздел 3.3), можно сказать, что заметное улучшение точности также следует ожидать при учете корреляций с $4f, 5s$ и $5p$ оболочками таллия и брейтовского взаимодействия посредством 21эл/8зс-КОРЭПО, в котором только 13 внешних электронов Tl рассматриваются явно, как и в представленных в разделе 3.3 расчетах.

Первые КОРЭПО были построены Мосягиным с использованием двух методов учета корреляций, ТВ2 и РСК-ОД, с внутренними остовными оболочками [86]. Однако, хотя применение 20эл-КОРЭПО к атому ртути и привело к заметному улучшению эффективности расчетов (т.е. к увеличению точности при тех же вычислительных затратах), все же выявились некоторые недостатки варианта генерации КОРЭПО, предложенного в работе [85]. Мосягиным же была разработана модификация последнего, которую предполагается реализовать в дальнейшем с использованием метода РСК-ОД. Заметим, что успешная реализация концепции КОРЭПО позволит кардинально уменьшить число явно коррелируемых электронов в КОРЭПО расчете на уровне химической точности (и, тем самым, в сотни раз сократить вычислительные затраты) по сравнению с "обычными" ОРЭПО расчетами, в которых часть внутренних остовных оболочек необходимо коррелировать явным образом, не говоря уже о расчетах с другими вариантами РЭПО. При использовании КОРЭПО в расчетах может быть также существенно редуцирован атомный базис, требуемый для достижения высокого уровня точности.

Таблица 3.1: Энергии (в см$^{-1}$) кулоновского ($\sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,nljm;n'l'j'm',n'l'j'm'} - \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{jj'} \sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,nljm';nljm',nljm}$) и обменного ($\sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,n'l'j'm';n'l'j'm',nljm}$, для $nlj \neq n'l'j'$) взаимодействий между подоболочками атома Ba (для состояния, усредненного по нерелят. $6s^1 6p^1$ конфигурации) в ДХФ и 10эл.-ОРЭПО расчетах.

nlj	$n'l'j'$	λ	V (ДХФ)	$\widetilde{V}$ (ОРЭПО)	$\widetilde{V} - V$	$\widetilde{V}/V$
			Кулоновские интегралы для ВО-ВО взаимодействий			
$5s_{1/2}$	$5s_{1/2}$	0	238186	236359	-1827	0.992
$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	0	447568	444473	-3095	0.993
$5s_{1/2}$	$5p_{3/2}$	0	873789	867693	-6096	0.993
$5p_{1/2}$	$5p_{1/2}$	0	212067	210780	-1287	0.994
$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	0	830684	825683	-5001	0.994
$5p_{3/2}$	$5p_{3/2}$	0	1221658	1214432	-7226	0.994
$5p_{3/2}$	$5p_{3/2}$	2	-44134	-46578	-2444	1.055
			Обменные интегралы для ВО-ВО взаимодействий			
$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	1	51113	53813	2700	1.053
$5s_{1/2}$	$5p_{3/2}$	1	97083	102905	5822	1.060
$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	2	44795	47357	2562	1.057
			Кулоновские интегралы для ВО-В взаимодействий			
$5s_{1/2}$	$6s_{1/2}$	0	102670	102537	-133	0.9987
$5s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	0	26124	26101	-23	0.9991
$5s_{1/2}$	$6p_{3/2}$	0	50609	50562	-47	0.9991
$5p_{1/2}$	$6s_{1/2}$	0	101695	101581	-114	0.9989
$5p_{1/2}$	$6p_{1/2}$	0	25974	25956	-18	0.9993
$5p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	0	50325	50286	-39	0.9992
$5p_{3/2}$	$6s_{1/2}$	0	202647	202419	-228	0.9989
$5p_{3/2}$	$6p_{1/2}$	0	51836	51799	-37	0.9993
$5p_{3/2}$	$6p_{3/2}$	0	100437	100361	-76	0.9992
			Обменные интегралы для ВО-В взаимодействий			
$5s_{1/2}$	$6s_{1/2}$	0	1784	1718	-66	0.9630
$5p_{1/2}$	$6p_{1/2}$	0	342	333	-9	0.9718
$5p_{3/2}$	$6p_{3/2}$	0	679	660	-19	0.9722
$5s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	1	173	186	13	1.0761
$5s_{1/2}$	$6p_{3/2}$	1	365	395	30	1.0831
$5p_{1/2}$	$6s_{1/2}$	1	991	1030	39	1.0394
$5p_{3/2}$	$6s_{1/2}$	1	2241	2311	70	1.0312
			Кулоновские интегралы для В-В взаимодействий			
$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	0	11461	11460	-1	0.99994
$6s_{1/2}$	$6p_{3/2}$	0	22391	22390	-1	0.99993
			Обменные интегралы для В-В взаимодействий			
$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	1	1175	1177	2	1.00168
$6s_{1/2}$	$6p_{3/2}$	1	2193	2198	5	1.00210

Таблица 3.2: Энергии перехода между состояниями атома бария, усредненными по нерелятивистским конфигурациям (в см$^{-1}$).

	ДХФ	ОРЭПО	ДХФ	ОРЭПО
Число эл-ов	56	10	Все спиноры заморожены	
Конфигурации	Энергии перехода	Абсолютные ошибки	Энергии перехода	Абсолютные ошибки
$5s^25p^66s^2 \rightarrow$				
$5s^25p^66s^16p^1$	10564	-6	10201	-4
$5s^25p^66s^1$	34527	-4	34653	-4
$5s^25p^66p^1$	53712	5	55018	-4
$5s^25p^6$	110070	-1	109953	-12
$5s^25p^66s^2 \rightarrow$				
$5s^25p^56s^26p^1$	154825	440	161724	88
$5s^25p^56s^26p^1 \rightarrow$				
$5s^25p^56s^2$	29606	22	31802	-21
$5s^25p^56s^16p^1$	47760	8	54354	-70
$5s^25p^56s^1$	111974	25	116639	-101
$5s^25p^66s^2 \rightarrow$				
$5s^15p^66s^26p^1$	307454	745	315517	101
$5s^15p^66s^26p^1 \rightarrow$				
$5s^15p^66s^2$	29908	-35	32066	-47
$5s^15p^66s^16p^1$	47586	117	54612	-29
$5s^15p^66s^1$	112220	93	117161	-85

Таблица 3.3: Расчеты спин-орбитального расщепления основного состояния $^2P^o$ в атоме Tl (спиноры $[\dots], 5d$ заморожены после ССП расчета среднего по нерелятивистской конфигурации $[\dots]6s^26p^1$).

Метод	СО расщепление в см$^{-1}$		
Спинорный базис:	[7,7,5]	[7,7,5,3]	[7,7,5,3,1]
ДХФ/3эл-КВ [85]	7129	7182	7206
21эл/18зс-ОРЭПО/3эл-КВ [85]	7133	7187	7211
Спин-орбитальный базис:	[4,4,4]	[4,4,4,3]	[4,4,4,3,2]
21эл/18зс-ОРЭПО/3эл-МСД-КВ (Полное КВ)			
($^2B_{1u}, ^2B_{2u}, ^2B_{3u}$ неприв. предст. D_{2h})	7305	7373	7398
($\dots + ^2A_u, ^4B_{1u}, ^4B_{2u}, ^4B_{3u}, ^4A_u$)	7133	7205	7230
21эл/8зс-ОРЭПО/13эл-МСД-КВ + T=0 + ППКВ			
($^2B_{1u}, ^2B_{2u}, ^2B_{3u}$ неприв. предст. D_{2h})	7332	7222	7517
($\dots + ^2A_u, ^4B_{1u}, ^4B_{2u}, ^4B_{3u}, ^4A_u$)	7146	7044	7380
Спинорный базис:			[35,27,21,15,9,6,4]
ДХФ/35эл-РСК [172]			7710
Эксперимент [174]			7793

Таблица 3.4: ОРЭПО/МСД-КВ расчеты спектроскопических постоянных основного состояния молекулы TlH.

Метод	R_e (Å)	ω_e ($см^{-1}$)	D_e (эВ)
SOCIEX: Tl [8,8,5,2] + H [4,3,1]			
(Раковиц и Мэриан, 1997 [175])	1.86	1386	2.13
13e-RECP/SOCI: Tl [4,4,4,1] + H [4,2]			
(Ди Лабио и Христиансен, 1998 [176])	1.912	1341	1.908
13e-REP/KRCCSD(T): Tl [4,5,5,1] + H [3,2]			
(Ли *и др.*, 1998 [177])	1.910	1360	2.02
21e-REP/KRCCSD(T): Tl [4,5,5,1] + H [3,2]			
(Хэн *и др.*, 2000 [178])	1.877		2.00
21эл/8зс-ОРЭПО/14эл-МСД-КВ: Tl [4,4,4,3,2] + H [4,3,1]			
(Титов *и др.*, 2001 [89])			
37 основных конф., T=0.1	1.858	1481	2.03
——————— + УПСБ	1.872	1446	1.984
——————— + T=0 + ППКВ	1.858	1453	2.10
——————— + T=0 + ППКВ + УПСБ	1.872	1410	2.026
320 основных конф., T=0.05	1.866	1408	2.23
————————— + T=0 + ППКВ	1.858	1449	2.124
————————— + T=0 + ППКВ + УПСБ	1.870	1420	2.049
Эксперимент (Грундстрём и Валберг, 1938 [179])	1.866[1]	1390.7	2.06
Эксперимент (Урбан *и др.*, 1989 [180])	1.872[2]	1391.3	

[1]Хьюбер и Герцберг(1979) [164] опубликовали величину 1.87 Å, которая может быть вычислена из вращательной постоянной B_e.

[2]Эта величина вычислена нами из B_e.

Таблица 3.5: Энергии перехода между ДХФГ[1] состояниями атома экаталлия (E113) и ошибки их воспроизведения в расчетах с 21 электронными ОРЭПО и РЭПО Нэша и др. Все величины в см$^{-1}$.

Конфигурация	113-эл. ДХФГ[1]	Вклад Гаунта	ОРЭ-ПО[2]	РЭПО Нэша[3]
	Энерг. перех.	ДХФГ - ДХФ	Абсолютная ошибка	
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{1/2}(J{=}1/2) \rightarrow$				
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{3/2}(J{=}3/2)$	25098	347	-23	282
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}8s^1_{1/2}(J{=}1/2)$	34962	374	0	-186
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}6f^1$ (нерел.уср.)	50316	395	6	148
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}5g^1$ (нерел.уср.)	52790	395	6	148
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7d^1$ (нерел.уср.)	45215	395	6	161
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}(J{=}0)$	57180	395	6	148
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}7p^2_{1/2}(J{=}1/2)$	61499	-60	32	4830
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}7p^1_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	83177	248	-4	5177
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}7p^2_{3/2}$ (рел.уср.)	112666	624	-9	5729
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}7p^1_{1/2}$ (рел.уср.)	115740	268	-2	5161
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	149526	678	-10	5811
$6d^4_{3/2}6d^6_{5/2}7s^1_{1/2}(J{=}1/2)$	234385	796	-4	6151
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}7p^2_{1/2}(J{=}5/2)$	47410	-778	403	-2389
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	74932	-424	341	-2089
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}7p^2_{3/2}$ (рел.уср.)	110435	-6	306	-1556
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^2_{1/2}(J{=}3/2)$	78862	-416	375	-2272
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	104097	-86	405	-1968
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^2_{3/2}$ (рел.уср.)	137083	306	473	-1436
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{1/2}$ (рел.уср.)	110139	-407	380	-2317
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	150116	45	338	-1679
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{1/2}$ (рел.уср.)	139841	-65	439	-2184
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}7p^1_{3/2}$ (рел.уср.)	177157	361	506	-1541
$6d^4_{3/2}6d^5_{5/2}7s^2_{1/2}(J{=}5/2)$	239509	158	408	-1603
$6d^3_{3/2}6d^6_{5/2}7s^2_{1/2}(J{=}3/2)$	267208	481	579	-1431

[1]113-электронный расчет методом ДХФ с учетом магнитной части брейтовского взаимодействия (Гаунта) и моделью ядра Ферми для A=297.

[2]ОРЭПО сгенерирован на основе ДХФГ расчета.

[3]РЭПО из работы [181] сгенерирован на основе ДХФ расчета.

Глава 4

Самосогласованные ОРЭПО для d и f элементов

Атомы и ионы переходных металлов, актинидов и лантанидов имеют несколько состояний, близких по энергии к основному, но различающихся числами заполнения d и/или f оболочек. Это связано с тем, что открытые $(n{-}1)d$ оболочки переходных металлов и $(n{-}1)d, (n{-}2)f$ оболочки актинидов и лантанидов имеют небольшие, близкие к валентным ns, np оболочкам одноэлектронные энергии (см. таблицу 4.1), поэтому электронный переход между ними слабо изменяет полную энергию атома. С точки зрения энергетической разделенности все эти оболочки следует рассматривать как валентные и их нужно явно включать в расчет с РЭПО. Однако, $(n{-}1)d$, $(n{-}2)f$ и ns, np оболочки имеют существенно разные средние радиусы (см. таблицу 4.1), которые, как правило, находится в сильной зависимости от главного квантового числа n. С точки зрения пространственной разделенности $(n{-}1)d$ и $(n{-}2)f$ оболочки можно считать внешними остовными, а ns и np — валентными оболочками. Следовательно, можно построить несколько вариантов "валентных" и "остовных" РЭПО, соответствующих разному выбору пространства явно участвующих в расчете электронов, которые будут значительно различаться как по точности, так и по вычислительным затратам. Как указывалось ранее, нами будет применяться пространственный принцип разделения оболочек на внешние остовные и валентные (что обычно находится в хорошем согласии с разделением ВО и В оболочек по главному квантовому числу), как более подходящий для наших целей.

Будем далее использовать обозначения ВО$^{>}$ для ВО d и/или f оболочек, которые могут быть открыты в исследуемых состояниях атома,

$N^{>}$ – для их чисел заполнения, а $r_{\rm omc}$ – для средних радиусов этих оболочек. Для остальных же ВО оболочек (s, p типа, а для лантанидов и актинидов, возможно, и d типа), лежащих по энергии существенно глубже, будем использовать аббревиатуру ВО$^{<}$. Изменение чисел заполнения у ВО$^{>}$ оболочек на 1 приводит к возмущению с амплитудой $\sim 1/r_{\rm omc}$ в области их локализации, существенно влияющему также и на ВО$^{<}$ оболочки, которые локализованы в той же остовной области (хотя и несколько глубже). Очевидно, что релаксация последних может заметно отразиться на изменении свойств ВО$^{>}$ и валентных оболочек атома. Поэтому в расчете с РЭПО погрешность воспроизведения энергий перехода между состояниями с различными числами заполнения $N^{>}$ гораздо выше, чем энергий перехода с изменением чисел заполнения только валентных $s, p \ldots$ оболочек, хотя по абсолютной величине эти энергии перехода сравнимы (см. таблицы 4.2–4.6). Изменения же валентных оболочек, вызванные изменением их чисел заполнения за счет возбуждения или образования химической связи, не приводят к значительной релаксации внешних остовных s, p, d и f оболочек в первую очередь из-за существенно меньшего среднего радиуса последних. (Возмущение во внешней остовной области за счет $s \rightarrow p$ возбуждения валентного электрона имеет амплитуду порядка $r_{\rm omc}^2/r_{\rm v}^3$, где $r_{\rm v}$ – средний радиус валентных оболочек, что, с учетом типичного отношения $r_{\rm v}/r_{\rm omc} \sim 2{\div}3$, на порядок меньше амплитуды возмущения, обусловленного возбуждением ВО электрона.) Вышеприведенные рассуждения хорошо подтверждаются экспериментальными данными [17].

Наиболее экономичными в смысле вычислительных затрат являются такие РЭПО, которые явно не включают ВО$^{<}$ электроны в расчет с эффективным потенциалом. Однако, использование приближения замороженного остова для этих электронов приводит к довольно большой погрешности при расчете состояний, отличающихся от моделируемого числами заполнения ВО$^{>}$ оболочек. Для достижения хорошей точности при расчете с такими РЭПО следует обеспечить, чтобы числа заполнения $N^{>}$ в моделируемом состоянии были бы достаточно близки к соответствующим числам заполнения в рассчитываемом состоянии. Это можно сделать за счет построения нескольких вариантов РЭПО, различающихся моделируемыми состояниями, и использования в каждом конкретном расчете наиболее подходящего варианта. Однако, данный подход неприменим, например, в расчетах энергий перехода между состояниями с различным $N^{>}$.

В работе [182] РЭПО строились для атомов первого ряда переходных элементов, в которых состояния $1s_{1/2}$–$3p_{3/2}$ включались в остов. Несколько вариантов РЭПО было построено для каждого атома, используя моделируемые состояния, различающиеся числами заполнения $3d$ оболочки. Затем компоненты РЭПО были усреднены по этим числам заполнения (с некоторыми заранее подобранными весами) для того, чтобы использовать их вместо обычных компонент в дальнейших расчетах. Данная схема генерации РЭПО позволила повысить точность расчета энергий переходов $3d^n4s^2 \to 3d^{n+1}4s^1$ и $3d^n4s^2 \to 3d^{n+2}$ в 1.2–3 раза по сравнению с ранее используемыми РЭПО.

Итак, эффективные потенциалы, построенные для моделируемых состояний, различающихся числами заполнения ВО$^{>}$ могут существенно различаться между собой. Напротив, РЭПО, построенные для моделируемых состояний с одинаковыми числами заполнения ВО$^{>}$ (и тем более ВО$^{<}$) оболочек, но различающихся числами заполнения валентных оболочек, будут достаточно близки друг к другу. Чтобы минимизировать погрешность приближения РЭПО при рассмотрении процессов с возбуждением ВО$^{>}$ электронов, в работах [85, 92] было предложено добавить новые “самосогласованные” члены к оператору РЭПО, которые учитывали бы различие компонент эффективного потенциала для разных чисел заполнения $N^{>}$.

4.1 Схема построения самосогласованного (СС) РЭПО

Используемая в данном разделе схема построения “самосогласованного” РЭПО (СС РЭПО) опирается на процедуру построения СФ РЭПО, подробно изложенную в параграфе 1.4.3. Поэтому только особенности этой схемы будут приведены ниже.

1. Вначале выполняются полноэлектронные ДХФ расчеты двух моделируемых состояний данного атома, различающихся числами заполнения ВО$^{>}$ оболочки d или f. В дальнейшем эти числа за-

полнения обозначаются как N_1 и N_2.

2. РЭПО $\mathbf{U}^{N_1}$ и $\mathbf{U}^{N_2}$ строятся для этих моделируемых состояний, используя схему, описанную в параграфе 1.4.3. Оператор полулокального РЭПО запишем в виде

$$\mathbf{U}^{N_i} = E_{\rm core}^{N_i} + U_{LJ}^{N_i}(r) + \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{lj}^{N_i}(r) - U_{LJ}^{N_i}(r)]\mathbf{P}_{lj} \ , \quad (4.1)$$

где $E_{\rm core}^{N_i}$ — энергия остова и $U_{lj}^{N_i}$ — радиальные компоненты РЭПО, полученные при числе заполнения ВО$^>$ оболочки d или f равном N_i (i=1, 2). Включение "самосогласованной" поправки в оператор Обобщенного РЭПО рассматривается в разделе 4.3.

Этот оператор отличается от оператора (1.20) на величину $E_{\rm core}^{N_i}$, которая соответствует вкладу в полную энергию атома удаленных из расчета остовных электронов и поправки на сглаживание спиноров явно включенных в расчет оболочек. $E_{\rm core}^{N_i}$ обычно исключается из расчетов с РЭПО, потому что она только сдвигает все энергетические уровни на постоянную величину при неизменном остове и не дает вклада в энергии перехода и другие свойства. В случае же самосогласованного РЭПО учитывается неравенство $E_{\rm core}^{N_1} \neq E_{\rm core}^{N_2}$ при рассмотрении переходов с изменением числа заполнения $N^>$ (подробный анализ этой энергии см. в разделе 4.2).

Для того чтобы скомпенсировать ошибки воспроизведения двухэлектронных интегралов в расчетах с РЭПО, константа $E_{\rm core}^{N_i}$ вычисляется для моделируемого состояния с $N^> = N_i$ как разность полных энергий из расчета методом ДХФ и из расчета с оператором РЭПО (1.20). Эта константа не может быть получена только из полноэлектронного расчета моделируемого состояния данного атома, поскольку полные энергии для моделируемого состояния, полученные из полноэлектронного расчета и из расчета с оператором РЭПО (4.1) не будут совпадать из-за погрешностей воспроизведения в расчете с РЭПО кулоновских и обменных интегралов, что обусловлено сглаживанием спиноров (см. главу 3 и следующий раздел).

3. Оператор самосогласованного РЭПО записывается в виде

$$\mathbf{U}^{\mathrm{SfC}} = \frac{\mathbf{U}^{N_1} + \mathbf{U}^{N_2}}{2} + \frac{\mathbf{U}^{N_1} - \mathbf{U}^{N_2}}{N_1 - N_2}\Big(N^{>} - \frac{N_1 + N_2}{2}\Big) \ , \tag{4.2}$$

где $N^{>} = \langle\tilde{\Psi}|\mathbf{N}^{>}|\tilde{\Psi}\rangle$, а $\mathbf{N}^{>}$ — оператор числа заполнения рассматриваемой d (f) оболочки, который в представлении вторичного квантования записывается как

$$\mathbf{N}^{>} = \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \sum_{m_j=-j}^{j} \tilde{\mathbf{a}}^{\dagger}_{n_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}jm_j} \tilde{\mathbf{a}}_{n_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}jm_j} \ , \tag{4.3}$$

$\tilde{\mathbf{a}}^{\dagger}_{n_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}jm_j}$ $(\tilde{\mathbf{a}}_{{}_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}jm_j})$ — оператор рождения (уничтожения) электрона в псевдосостоянии $|\widetilde{n_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}}jm_j\rangle$, соответствующем первоначальному атомному одноэлектронному состоянию $|n_{\mathrm{omc}}l_{\mathrm{omc}}jm_j\rangle$ (n_{omc} и l_{omc} — главное и орбитальное квантовые числа рассматриваемой d (f) оболочки).

Первое слагаемое в формуле (4.2) представляет собой усредненную по числам заполнения $N^{>}$ часть оператора “самосогласованного” РЭПО (в принципе, она аналогична РЭПО, предложенному в работе [182]), а второе слагаемое является дифференциальной частью $\mathbf{U}^{\mathrm{SfC}}$, которая описывает изменение компонент эффективного потенциала при изменении чисел заполнения $N^{>}$ (и которая отсутствует в РЭПО из работы [182]). Усредненная часть оператора (4.2) может применяться вместо обычного оператора РЭПО как предлагалось в работе [182], в то время как для вычисления дифференциальной части требуется знание числа заполнения рассматриваемой d (f) оболочки. Однако, в реальных расчетах оператор (4.2) может быть вычислен как самосогласованный одноэлектронный оператор, потому что среднее значение оператора $\mathbf{N}^{>}$ с пробной волновой функцией может быть определено по формуле (4.3) на каждой итерации (ХФ, МКССП, СК и др.) процедуры вычисления волновой функции без существенного увеличения вычислительных затрат. Вследствие того, что РЭПО, построенные при разных числах заполнения $N^{>}$, не очень сильно различаются между собой дифференциальная часть оператора (4.2) не слишком велика и ее включение в процедуру самосогласования не приводит к существенному увеличению числа итераций.

Из формулы (4.2) видно, что действие оператора $\mathbf{U}^{\mathrm{SfC}}$ на псевдоспиноры в случае состояний с числами заполнения рассматриваемой d (f) оболочки, равными N_1 или N_2, эквивалентно действию на них соответствующих операторов РЭПО, $\mathbf{U}^{N_1}$ или $\mathbf{U}^{N_2}$.

Недостатком использования оператора (4.2) как самосогласованного одноэлектронного оператора является то, что он не может корректно применяться в какой-либо итерационной процедуре для группы низколежащих состояний $\{\tilde{\Psi}_I\}$ одновременно, если эти состояния имеют существенно разные числа заполнения рассматриваемой d (f) оболочки. Однако, в данном случае можно вычислить энергии $\{E_I\}$ и приближенные числа заполнения $\langle\tilde{\Psi}_I|\mathbf{N}^{>}|\tilde{\Psi}_I\rangle$ этой оболочки с усредненной частью оператора (4.2). Затем полученные энергии могут быть подправлены с помощью величин

$$\Delta E_I = \frac{\langle\tilde{\Psi}_I|\mathbf{U}^{N_1} - \mathbf{U}^{N_2}|\tilde{\Psi}_I\rangle}{N_1 - N_2}\left(\langle\tilde{\Psi}_I|\mathbf{N}^{>}|\tilde{\Psi}_I\rangle - \frac{N_1 + N_2}{2}\right) ,$$

вычисленных с дифференциальной частью оператора самосогласованного РЭПО.

Заметим, что в прецизионных расчетах свойств молекул с тяжелыми атомами, когда корреляции следует учитывать как для ВО, так и для ИО состояний [87, 88], в формуле (4.2) могут быть использованы корреляционные варианты РЭПО для $\mathbf{U}^{N_1}$ и $\mathbf{U}^{N_2}$ (см. раздел 3.5). При этом не только ИО, но и самые внутренние из ВО состояний могут быть также явно исключены из СС РЭПО расчета с помощью техники замораживания, см. раздел 3.3. Таким образом, только ВО$^{>}$оболочки какого-либо d, f элемента могут быть явно закоррелированы в расчете его соединений, тогда как корреляции для “более внутренних” электронов будут учтены уже на стадии генерации $\mathbf{U}^{N_1}$ и $\mathbf{U}^{N_2}$.

4.2 Квадратичная самосогласованная поправка

Самосогласованная поправка позволяет выйти за рамки приближения замороженного остова поскольку она позволяет учесть изменение компонент ОРЭПО при изменении потенциала ССП в том числе и от внутренних остовных электронов (т.е. их релаксацию) при возбуждении внешних остовных электронных состояний системы. Как видно из таблицы 4.2 для атома серебра, точность СС РЭПО для переходов между состояниями, в которых число заполнения $4d$-оболочки равно 7 или 8, в 1.5–3 раза выше, чем точность приближения замороженного остова. Однако линейное приближение по изменению чисел заполнения внешних остовных оболочек оправдано для одноэлектронной части (О)РЭПО (с потенциалами $U_{nlj}(r)$, построенными на *одноэлектронных* операторах (2.9), которые, в свою очередь, относительно слабо зависят от изменения $N^>$), в то время как в величину $E_{\rm core}^{N_i}$ в выражении (4.1) дают вклад также и *двухэлектронные* интегралы, описывающие межэлектронное взаимодействие.

Рассмотрим для d, f элемента или его соединения функциональную зависимость РЭПО энергий в сравнении с полноэлектронными расчетами в переходах, в которых электроны добавляются в ВО$^>$ d или f оболочку или удаляются из нее. При этом будем считать ВО$^>$ псевдоспиноры безузловыми, так что погрешности, обусловленные их сглаживанием, могут быть достаточно большими. В качестве точки отсчета возьмем конфигурацию одного из моделируемых состояний, $N^>{=}N_i$, и проанализируем вклады в остовную энергию $E_{\rm core}^{N_i}$, которую будем уже рассматривать не как разность ДХФ и РЭПО/ССП энергий (т.е. некоторое фиксированное число) для заданной конфигурации, а как функцию от $\Delta N_i \equiv (N^>{-}N_i)$, т.е. $E_{\rm core}^{N_i} \Rightarrow E_{\rm core}^{N_i} + \delta E_{\rm core}^{N_i}(\Delta N_i)$. Как ранее указывалось, при возбуждении состояний, описываемых безузловыми псевдоспинорами, точность приближения ОРЭПО, в принципе, не намного выше, чем точность стандартных полулокальных РЭПО. Поэтому не следует ожидать, что в случае ОРЭПО вклады в $\delta E_{\rm core}^{N_i}(\Delta N_i)$ будут пренебрежимы при рассмотрении даже низкоэнергетических возбуждений ВО$^>$ оболочек d и f элементов, которые обычно и описываются безузловыми радиальными функциями.

Существует два основных источника ошибок, вносимых приближением (О)РЭПО при возбуждением ВО$^>$ электронов, которые обусловлены двухэлектронными вкладами в энергии низколежащих электронных состояний: *(a)* неучет релаксации ИО и замораживаемых ВО$^<$

спиноров (см. раздел 3.3); *(б)* замена ВО$^>$ спиноров безузловыми псевдоспинорами, приводящая к погрешности в описании межэлектронного взаимодействия во внешней остовной области. Проанализируем эти вклады.

Учет релаксации ИО и замороженных ВО$^<$ оболочек. Как показано в разделе 3.1, изменение энергии взаимодействия между замороженными остовными и явно изменяющимися в РЭПО расчете ВОВ оболочками учитывается в РЭПО гамильтониане корректно, если используемое приближение РЭПО с высокой точностью воспроизводит спектр одноэлектронных (орбитальных) энергий (двухэлектронные же ошибки, обусловленные сглаживанием спиноров рассматриваются в следующем параграфе). Рассмотрим вклад в $E^{N_i}_{\rm core}{+}\delta E^{N_i}_{\rm core}(\Delta N_i)$ от учета релаксации замораживаемых в РЭПО расчете остовных оболочек. Этот вклад будем обозначать как $E^{N_i}_{\rm fr}+\delta E^{N_i}_{\rm fr}(\Delta N_i)$, где первый член, $E^{N_i}_{\rm fr}$, учитывает разницу остовных энергий у ссылочных состояний $i{=}1,2$, а второй член учитывает изменение числа заполнения на ΔN_i у ВО$^>$ d,f оболочек рассматриваетого состояния по отношению к ссылочным.

Пусть $\delta V^1(\sim 1/r_{\rm omc})$ — возмущение во внешней остовной области, вызванное добавлением одного электрона в ВО$^>$ оболочку. Для небольшого числа ΔN добавленных ($+|\Delta N|$) или удаленных ($-|\Delta N|$) электронов, возмущение во внешней остовной области можно оценить как

$$\delta V^{\Delta N} = \delta V^1 \cdot \Delta N \ + \ o(\Delta N) \ . \tag{4.4}$$

поскольку это возмущение все же значительно меньше исходного ССП поля, действующего на ВО$^<$ и ИО электроны (что, однако, не будет иметь место для валентных электронов).

Запишем полную волновую функцию системы с $N{=}N_i{+}\Delta N_i$ в следующем виде:

$$\Psi = \Psi^{N_i}_{\rm fr} + \delta\Psi^{N_i}_{\rm fr}(\Delta N_i) \ , \tag{4.5}$$

где $\Psi^{N_i}_{\rm fr}$ — волновая функция той же системы, но с замороженным остовом от i-го ссылочного состояния, а $\delta\Psi^{N_i}_{\rm fr}(\Delta N_i)$ — изменение ВФ, обусловленное релаксацией данного остова. С учетом пространственной и энергетической отделенности замораживаемых остовных состояний от остальных электронов, это изменение можно считать малым. С учетом первого порядка ТВ по возмущению (4.4) это изменение можно записать в соответствии с формулой (3.37) как

$$\delta\Psi_{\rm fr}^{N_i}(\Delta N_i) \approx \delta^{[1]}\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)\cdot\Delta N_i \approx \delta\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)\cdot\Delta N_i\ . \tag{4.6}$$

Используя выражения (4.5) и (4.6), можно записать вклады от “размораживания” остовных оболочек в $E_{\rm core}^{N_i} + \delta E_{\rm core}^{N_i}(\Delta N_i)$ следующим образом:

$$E_{\rm fr}^{N_i} + \delta E_{\rm fr}^{N_i}(\Delta N_i) \ \approx\ c_{\rm fr}^{N_i} + a_{\rm fr}^{N_i}(N-N_i) + b_{\rm fr}^{N_i}(N-N_i)^2\ , \tag{4.7}$$

где

$$c_{\rm fr}^{N_i} \equiv E_{\rm fr}^{N_i} = \langle\Psi_{\rm fr}^{N_i}|\mathbf{H}|\Psi_{\rm fr}^{N_i}\rangle + {\rm const}\ ,$$
$$a_{\rm fr}^{N_i} = 2\Re\left[\langle\delta^{[1]}\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)|\mathbf{H}|\Psi_{\rm fr}^{N_i}\rangle\right]\ ,$$
$$b_{\rm fr}^{N_i} = \langle\delta\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)|\mathbf{H}|\delta\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)\rangle + 2\Re\left[\langle\delta^{[2]}\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)|\mathbf{H}|\Psi_{\rm fr}^{N_i}\rangle\right]\ ,$$

$\delta^{[2]}\Psi_{\rm fr}^{N_i}(1)$ — поправка к ВФ, учитывающая квадратичную зависимость от $(N{-}N_i)$ (в основном за счет второго порядка ТВ по рассматриваемому возмущению). Выражение для $\delta E_{\rm fr}^{N_i}(\Delta N_i)$ в (4.7), конечно же, отличается от выражения для изменения энергии δE за счет малой вариации ВФ $\Psi{\Rightarrow}\Psi{\pm}\delta\Psi$:

$$\delta E \approx \langle\delta\Psi|\mathbf{H}|\delta\Psi\rangle\ ,$$

если ВФ Ψ является точным решением уравнения $\mathbf{H}\Psi{=}E\Psi$. Но поскольку ВФ $\Psi_{\rm fr}^{N_i}$ очень близка к Ψ, то ведущий вклад в $\delta E_{\rm fr}^{N_i}(\Delta N_i)$, учитывающий эффект размораживания остовных электронов, может быть за счет квадратичного члена.

Заметим, что $b_{\rm fr}^{N_1} \approx b_{\rm fr}^{N_2}$, если $|N_1{-}N_2| \sim 1$, что выполняется для всех сгенерированных нами СС (О)РЭПО, так что для совместимости разложений (4.7) в точках N_1 и N_2, т.е. $E_{\rm fr}^{N_1} = E_{\rm fr}^{N_2}{+}\delta E_{\rm fr}^{N_2}(N_1{-}N_2)$ и $E_{\rm fr}^{N_2} = E_{\rm fr}^{N_1}{+}\delta E_{\rm fr}^{N_1}(N_2{-}N_1)$ (при условии $b_{\rm fr}^{N_1}{=}b_{\rm fr}^{N_2}$) должно выполняться:

$$2(c_{\rm fr}^{N_2} - c_{\rm fr}^{N_1}) = (a_{\rm fr}^{N_2} + a_{\rm fr}^{N_1})(N_2 - N_1)\ . \tag{4.8}$$

Как показано в наших расчетах (см. ниже), при возбуждении ВО$^{>}$ электронов поправка $\delta E_{\rm fr}$ может оказаться весьма существенной.

В коэффициенты $a_{\rm fr}^{N_i}$, $b_{\rm fr}^{N_i}$ и $c_{\rm fr}^{N_i}$ основной вклад дают взаимодействия между остовными электронами, в то время как энергия взаимодействия между валентными и замороженными остовными состояниями изменяется слабо при учете релаксации последних из-за их пространственной и энергетической отделенности, см. подразделы 3.2.1 и 3.2.2. При этом, коэффициент $a_{\rm fr}^{N_i}$ описывает главным образом изменение энергии остова при учете релаксации замораживаемых остовных оболочек в первом, а $b_{\rm fr}^{N_i}$ — во втором порядке ТВ по возмущению δV^1 (4.4). С практической точки зрения, для вычисления этих коэффициентов достаточно вычислить разность энергий $E[\Psi]-E[\Psi_{\rm fr}]$ при трех различных числах заполнения ВО$^>$ оболочки (приравняв их к $E_{\rm fr}^{N_k}+\delta E_{\rm fr}^{N_k}(\Delta N_k)$, $k=1{,}2{,}3$) с достаточно произвольной валентной конфигурацией рассматриваемого атома.

Учет ошибок сглаживания ВО$^>$ спиноров. В подразделе 3.2.3 приведено выражение (3.38) для энергии возбуждения электрона в одноконфигурационном приближении при игнорировании эффектов релаксации оболочек. Очевидно, что при сглаживании ВО$^>$ оболочек (см., например, таблицу 4.4) ошибки воспроизведения энергий возбуждения ВО$^>$ электрона в РЭПО расчете могут быть значительными. Поскольку эффекты релаксации (явно замороженного в расчете) остова проанализированы выше, а релаксация ВО$^>$ оболочки учитывается явным образом, то в данном параграфе рассмотрим вклад в $E_{\rm core}^{N_i}+\delta E_{\rm core}^{N_i}(\Delta N_i)$ только от учета ошибок воспроизведения двухэлектронных интегралов с ВО$^>$ спинорами, $E_{\rm sm}^{N_i}+\delta E_{\rm sm}^{N_i}(\Delta N_i)$, обусловленных их сглаживанием. Будем также пренебрегать одноэлектронными ошибками приближения (ОР)ЭПО, полагая, что одноэлектронные энергии достаточно хорошо воспроизводятся при генерации эффективных потенциалов (см. главу 3).

Запишем погрешность воспроизведения энергии усредненного по нерелятивистской конфигурации состояния ВО$^>$ оболочки, $\Phi_{N^>}^{\rm Av}$, с числом заполнения $N^>$ как

$$-E_{\rm sm}(N^>) \approx \widetilde{\Delta}\frac{N^>(N^>-1)}{2}\ , \qquad (4.9)$$

где

$$\widetilde{\Delta} \equiv \left[\langle \widetilde{\Phi^{N_0}_{\rm Av}} | \frac{1}{r_{12}} | \widetilde{\Phi^{N_0}_{\rm Av}} \rangle - \langle \Phi^{N_0}_{\rm Av} | \frac{1}{r_{12}} | \Phi^{N_0}_{\rm Av} \rangle \right] \frac{2}{N_0(N_0{-}1)} \ ,$$

N_0 — некоторое "среднее" значение $N^>$ из интересующего нас диапазона $\Delta N^>$ для которого вычислялось $\widetilde{\Delta}$. Мы пренебрегли погрешностями воспроизведения энергий взаимодействия с валентными оболочками из-за их относительной малости, а с ВО$^<$ оболочками — поскольку они не возбуждаются в ведущих конфигурациях при рассматриваемых переходах. Выражение (4.9) опять приводит к квадратичной зависимости поправки на сглаживание от изменения чисел заполнения ВО$^>$ оболочек по отношению к ссылочным состояниям с $N^>{=}N_{1,2}$:

$$E^{N_i}_{\rm sm} + \delta E^{N_i}_{\rm sm}(\Delta N_i) \ \approx \ c^{N_i}_{\rm sm} + a^{N_i}_{\rm sm}(N - N_i) + b_{\rm sm}(N - N_i)^2 \ . \qquad (4.10)$$

Коэффициенты $c^{N_i}_{\rm sm}, a^{N_i}_{\rm sm}$ и $b_{\rm sm}$ легко пересчитываются для обоих ссылочных состояний из выражения (4.9), причем очевидно, что коэффициент в ведущем члене разложения (4.10), $b_{\rm sm}$, для них одинаков.

Заметим, что ошибки сглаживания могут быть устранены и другим, более точным способом, который рассматривается в разделе 4.4. Кроме того, они могут быть исключены или оказаться несущественными при явном включении в расчет более глубоких оболочек с теми же квантовыми числами lj, что и рассматриваемой ВО$^>$ оболочки.

Выражение для остовной энергии. На основе результатов предыдущих двух параграфов запишем суммарную ошибку в воспроизведении энергии рассматриваемого состояния с $N^>{=}N$ в расчете с использованием РЭПО (4.1), построенных для ссылочных состояний с $N^> = N_{1,2}$ и учитывающих $E^{N_{1,2}}_{\rm core}$, в виде:

$$-\delta E_1 = E^{\rm RECP}_1 - E^{\rm DHF} = A_1(N - N_1) + B_1(N - N_1)^2 + \cdots \ , \quad (4.11)$$

$$-\delta E_2 = E^{\rm RECP}_2 - E^{\rm DHF} = A_2(N - N_2) + B_2(N - N_2)^2 + \cdots \ . \quad (4.12)$$

где $A_{1,2}$ и $B_{1,2}$ — коэффициенты, учитывающие линейные и квадратичные по ΔN вклады в погрешности РЭПО. Они составляются из соответствующих коэффициентов, учитывающих релаксацию замороженного в РЭПО расчете остова (4.7), поправку на сглаживание ВО$^>$ спиноров (4.10) и интерференцию этих поправок (с учетом того, что знаки у коэффициентов A_i и B_i, описывающих погрешности, противоположны к знакам коэффициентов a_i и b_i для поправок). Из ранее сделанного анализа можно полагать, что при малых $(N-N_i,\ i=1,2)$ кубические и более высокие степени достаточно малы, что также подтверждается и расчетами (см. расчеты для серебра и урана в [85], расчеты меди, серебра и золота в [92] и таблицу 4.2).

Предполагая применимость формулы (4.2) к выражениям (4.11) и (4.12), что естественно при относительной малости $\delta E_{1,2}$ и близости состояний остовных электронов в обоих случаях, поправка $\delta E^{\rm SfC}$ к остовной энергии СС РЭПО (4.2), $E^{\rm SfC}$, учитывающая зависящие от $(N-N_i)$ члены, может быть записана как

$$+\delta E^{\rm SfC} = E^{\rm DHF} - E^{\rm SfC} \approx \frac{\delta E_1 + \delta E_2}{2} + \frac{\delta E_1 - \delta E_2}{N_1 - N_2}(N - \bar{N}) \ , \qquad (4.13)$$

где $\bar{N} = (N_1 + N_2)/2$ (см. ошибки для СС РЭПО серебра и урана в таблицах 4.2 и 4.3). Подстановка выражений (4.11) и (4.12) в ур. (4.2) приводит к формуле для погрешности СС РЭПО (4.2), $-\delta E^{SfC}$:

$$\begin{aligned} -\delta E^{SfC} = & -\frac{(B_1-B_2)(N_1-N_2)}{4}(N-\bar{N}) \\ & + \left[\frac{A_1 - A_2}{N_1 - N_2} - \frac{B_1 + B_2}{2}\right](N-\bar{N})^2 \\ & + \frac{B_1 - B_2}{N_1 - N_2}(N-\bar{N})^3 + \cdots \ . \end{aligned} \qquad (4.14)$$

При условии $|N_1 - N_2| \ll N_1, N_2$ из ур. (4.9) можно получить, что $A_{\rm sm}^{N_1} \approx A_{\rm sm}^{N_2}$, аналогичное соответствие имеет место и для $A_{\rm fr}^{N_i}$. В результате можно написать, что

$$A_1 \approx A_2 \ , \qquad B_1 \approx B_2$$

и выражение (4.14) в этом случае сводится к

$$-\delta E^{SfC} = -B(N-\bar{N})^2 + \cdots \ , \qquad (4.15)$$

где $B = (B_1{+}B_2)/2$. Таким образом, основная ошибка СС РЭПО имеет квадратичную зависимость по изменению числа заполнению ВО$^>$ оболочки.

Обсуждаемые результаты хорошо подтверждаются в расчетах атомов Ag и U, которые представлены в таблицах 4.2 и 4.3 (подробный анализ сделан в работе [85]). Рассмотрим расчеты атома серебра более детально. Как видно из таблицы 4.2, погрешность замораживания остова хорошо описывается выражением $\delta E_{\rm fr}^{N_i} \simeq B_{\rm fr}^{N_i}(N{-}N_i)^2$, где $B_{\rm fr}^{d^{10}} \simeq 900\,\text{см}^{-1}$ и $B_{\rm fr}^{d^9} \simeq 799\,\text{см}^{-1}$. Коэффициенты B ($B_{\rm fr}$, $B_{\rm sm}$ и др.) вычислялись проведением параболы по трем точкам, соответствующим состояниям с конфигурациями $4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5}$, $4d^95s^15p^1$ и $4d^85s^15p^1$. В принципе, большая точность аппроксимации возможна при использовании, например, метода наименьших квадратов, но все же точность самого выражения (4.15) ограничена из-за сделанных ранее приближений. Квадратичная поправка на сглаживание может быть получена с хорошей точность из разностей ошибок приближений замороженного остова и РЭПО, см. таблицу 4.2: $B_{\rm sm}^{d^{10}} \simeq 871$ см$^{-1}$ и $B_{\rm sm}^{d^9} \simeq 792$ см$^{-1}$. Таким образом, мы получаем, что $B_{\rm sm} + B_{\rm fr} \simeq 832 + 849 = 1681$ см$^{-1}$, тогда как из той же таблицы можно увидеть, что $B^{\rm SfC} \simeq 1565$ см$^{-1}$.

Для исправления этих ошибок добавлен квадратичный член

$$B\Big(N - \frac{N_1+N_2}{2}\Big)^2 \tag{4.16}$$

к СС РЭПО оператору (4.2). Величина B вычислена из условия точного воспроизведения энергий перехода между тремя из наиболее важных состояний атома посредством СС РЭПО с квадратичной поправкой (КСС РЭПО).

Как видно из таблиц 4.2 и 4.3 добавление квадратичной поправки приводит к значительному увеличению точности (до двадцати раз) по сравнению с исходным СС РЭПО для переходов с изменением числа заполнения ВО$^>$ оболочки.

4.2.1 СС РЭПО расчет атома серебра

В работе [92] были построены различные варианты РЭПО для атомов Cu, Ag и Au. Эти элементы относятся к переходным, они имеют два низколежащих состояния с нерелятивистскими конфигурациями $d^{10}s^1$ и d^9s^2. В валентных РЭПО для данных атомов 11 электронов явно включались в расчет с эффективным потенциалом. Потенциалы в этих двух вариантах РЭПО строились для самых внешних $d_{3/2}, d_{5/2}, s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}$ $(f_{5/2}, f_{7/2}, g_{7/2}, g_{9/2})$ псевдоспиноров, используя состояния, усредненные по нерелятивистским конфигурациям $d^{10}s^{0.5}p^{0.5}$ и $d^9s^1p^1$ в качестве моделируемых. Валентный РЭПО приводит к относительно малым вычислительным затратам при расчете, но его точность (как видно, например, из таблицы 4.2) не очень высока. Следовательно, построение такого варианта РЭПО, который позволил бы существенно повысить точность расчетов без увеличения числа явно участвующих в расчете электронов, представляет особенный интерес для расчетов достаточно больших молекул, содержащих эти элементы. С помощью вышеприведенной схемы были построены самосогласованные РЭПО для этих атомов, где операторы чисел заполнения самых внешних d оболочек использовались в формуле (4.2).

Для того, чтобы сравнить по точности построенные варианты РЭПО, были выполнены расчеты энергий перехода для этих атомов. Полноэлектронные расчеты производились с помощью пакета программ HFD [155, 156] для численных атомных ДХФ расчетов. РЭПО/ХФ расчеты в спинорном представлении (в схеме jj-связи) с численными РЭПО были выполнены с помощью нерелятивистской версии этого пакета программ — GRECP/HFJ [82, 156, 157, 183]. Энергии перехода, полученные из ДХФ расчета, вместе с абсолютными погрешностями их воспроизведения в расчетах со стандартными вариантами РЭПО приведены в таблице 4.2 для атома Ag. (Аналогичные данные для атомов Cu и Au приведены в работе [92]). ДХФ расчеты с использованием приближения замороженного остова (т.е. электронные конфигурации типа [Ar], [Kr] и [Xe], взятые из полноэлектронного расчета моделируемых состояний $d^{10}s^{0.5}p^{0.5}$ и $d^9s^1p^1$, замораживались в последующих расчетах атомов Cu, Ag и Au) были выполнены и их результаты также представлены в таблицах работы [92], а для серебра — также в таблице 4.2. Кроме расчетов состояний с теми же числами заполнения самой внешней d оболочки, что и в моделируемых состояниях, для атомов Cu, Ag и Au производились расчеты состояний с числами заполнения этой оболочки равными 9.5, 8 и 7, для того чтобы проверить, в сколь широком диапазоне изменения $N^>$ самосогласованный вариант РЭПО работает успешно.

Как видно из таблицы 4.2 с расчетом атома Ag, для переходов без изменения чисел заполнения $4d$ оболочки точность самосогласованного РЭПО в 2–5 раз выше, чем точность любого из валентных РЭПО (кроме случая, когда для данного варианта валентного РЭПО число заполнения $4d$ оболочки в моделируемом состоянии совпадает с числами заполнения этой оболочки в начальном и конечном состояниях при рассматриваемых переходах). Для большинства расчетов соединений серебра наиболее важными среди переходов с изменением числа заполнения его $4d$ оболочки являются переходы типа $4d^{10} \to 4d^9$ и $4d^{10} \to 4d^{9.5}$, точность воспроизведения которых существенно увеличивается при добавлении самосогласованной поправки к оператору РЭПО. Для переходов же типа $4d^{10} \to 4d^8$ и $4d^{10} \to 4d^7$ валентный (d^9) вариант РЭПО дает меньшую погрешность, чем самосогласованный РЭПО. Однако введение квадратичной поправки на $\Delta N^>$ позволяет кардинально уменьшить погрешность воспроизведения подобных переходов. Из таблицы 4.2 также видно, что для переходов между состояниями с числами заполнения $4d$ оболочки равными 7 (или 8) точность СС РЭПО с квадратичной поправкой существенно выше точности приближения замороженного остова, что подтверждает анализ, сделанный в разделе 4.2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что самосогласованный РЭПО позволяет эффективным образом выйти за рамки приближения замороженного остова, которое лежит в основе как стандартных вариантов РЭПО, так и ОРЭПО с сепарабельной поправкой.

4.3 Включение самосогласованной поправки в ОРЭПО

Построение самосогласованного варианта ОРЭПО в целом выполняется по схеме, приведенной в параграфе 4.1. Однако, при его построении существует особенность, связанная с тем, что форма оператора

ОРЭПО отличается от формы оператора полулокального РЭПО (4.1).

Оператор ОРЭПО для числа заполнения внешней остовной f (или d) оболочки равного N записывается в виде:

$$
\begin{aligned}
\widehat{U}^N &= E^N_{\rm core} + U^N_{vLJ}(r) + \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U^N_{vlj}(r) - U^N_{vLJ}(r)] \widehat{P}_{lj} \\
&+ \sum_c \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \{ [U^N_{clj}(r) - U^N_{vlj}(r)] \widehat{P}^N_{clj} + \widehat{P}^N_{clj} [U^N_{clj}(r) - U^N_{vlj}(r)] \} \\
&- \sum_{c,c'} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \widehat{P}^N_{clj} \Big[\frac{U^N_{clj}(r) + U^N_{c'lj}(r)}{2} - U^N_{vlj}(r) \Big] \widehat{P}^N_{c'lj} \ , \qquad (4.17)
\end{aligned}
$$

$$
\widehat{P}^N_{clj} = \sum_{m_j=-j}^{j} |\tilde{\varphi}^N_{clj} \chi_{ljm_j}\rangle \langle \tilde{\varphi}^N_{clj} \chi_{ljm_j}| \ ,
$$

где $|\tilde{\varphi}^N_{clj} \chi_{ljm_j}\rangle \langle \tilde{\varphi}^N_{clj} \chi_{ljm_j}|$ — проектор на ВО$^>$ псевдоспиноры $\tilde{\varphi}^N_{clj} \chi_{ljm_j}$, полученные при числе заполнения N. Построенные при разных значениях $N^>$ псевдоспиноры различаются между собой (вследствие различия исходных спиноров), поэтому два различных проектора $\widehat{P}^{N_1}_{clj}$ и $\widehat{P}^{N_2}_{clj}$ (для каждого clj) будут присутствовать в операторе самосогласованного ОРЭПО (если строго следовать схеме из параграфа 4.1, что приводит к его излишнему усложнению.

Однако, можно построить некоторые "усредненные" ВО$^>$ псевдоспиноры, $\tilde{\varphi}_{clj}(r)$ (например, в СС ОРЭПО расчете какой-либо конфигурации с $N^> = (N_1 + N_2)/2$ и т.п.), которые и будут использоваться в проекторах сепарабельной части ОРЭПО:

$$
\widehat{P}_{clj} = \sum_{m_j=-j}^{j} |\tilde{\varphi}_{clj} \chi_{ljm_j}\rangle \langle \tilde{\varphi}_{clj} \chi_{ljm_j}| \ .
$$

В силу того, что различия между внешними остовными псевдоспинорами (с одинаковыми квантовыми числами nlj), полученными при различных числах заполнения $N^>$, относительно малы, разница между $\widehat{P}_{clj}$ и $\widehat{P}^N_{clj}$ будет также невелика. Принимая во внимание, что потенциалы (U^N_{clj} и U^N_{vlj}) для внешних остовных и валентных псевдоспиноров различаются не слишком сильно, можно пренебречь различием между этими проекторами в формуле (4.17) для требуемой точности расчетов с ОРЭПО. Тогда оператор ОРЭПО переписывается в виде

$$\begin{aligned}
\widehat{U}^N &\approx E_{\rm core}^N + U_{vLJ}^N(r) + \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} [U_{vlj}^N(r) - U_{vLJ}^N(r)] \widehat{P}_{lj} \\
&+ \sum_{c} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \{[U_{clj}^N(r) - U_{vlj}^N(r)] \widehat{P}_{clj} + \widehat{P}_{clj} [U_{clj}^N(r) - U_{vlj}^N(r)]\} \\
&- \sum_{c,c'} \sum_{l=0}^{L} \sum_{j=|l-1/2|}^{l+1/2} \widehat{P}_{clj} \Big[\frac{U_{clj}^N(r) + U_{c'lj}^N(r)}{2} - U_{vlj}^N(r)\Big] \widehat{P}_{c'lj} \ . \qquad (4.18)
\end{aligned}$$

Данная форма оператора ОРЭПО использовалась вместо формулы (4.1) при построении самосогласованного варианта ОРЭПО для атома урана.

4.3.1 СС ОРЭПО расчет атома урана

В работах [151] и [85] было построено в совокупности десять вариантов РЭПО и ОРЭПО для атома урана, включающих в ВОВ пространство 6, 14, 24 и 32 электронов. Выполнен также подробный анализ ошибок, вносимых всеми построенными эффективными потенциалами, и проведены одноконфигурационные численные РЭПО расчеты энергий перехода и ионизации в сравнении с аналогичными ДХФ расчетами. В этих расчетах также тестировались эффективные потенциалы других групп, 14эл-РЭПО (Эрмлер *и др.*, 1991) и 32эл-ФЭПП (Кюхли *и др.*, 1994). Наиболее точными среди рассматриваемых эффективных потенциалов оказались, что естественно, 32эл-ОРЭПО $\mathbf{U}^{N_1}$ и $\mathbf{U}^{N_2}$, построенные для чисел заполнения ВО$^>$ $5f$ оболочки N_1=3 и N_2=2, с ошибками в пределах 50 см$^{-1}$ для энергий переходов с сохранением $N^>$ и в пределах 1000 см$^{-1}$ при изменении $N^>$ от 1 до 5. Несколько меньшую точность показали 24эл-ОРЭПО (с теми же самыми N_1 и N_2) — в пределах 750 (f^3) и 400 (f^2) см$^{-1}$ для переходов с сохранением $N^>$, а также в пределах 3000 (f^3) и 1500 (f^2) см$^{-1}$ при изменении $N^>$ от 1 до 5. Энергии перехода при этом изменяются в пределах 100'000 см$^{-1}$, а эффективные потенциалы других групп имеют точность еще в 2÷5 раз меньшую (см. таблицу 4.3).

Однако, в отличие от 24эл-ОРЭПО, $7s_{1/2}$, $7p_{1/2}$ и $7p_{3/2}$ псевдоспиноры в вариантах 32эл-ОРЭПО имеют два узла, поэтому довольно большой размер атомного базиса требуется для их достаточно точной аппроксимации, что приводит к значительному увеличению вычислительных затрат при расчете соединений урана. Следовательно, такие самосогласованные варианты (О)РЭПО представляют интерес, который позволили бы достичь точности, сравнимой с точностью 32эл-ОРЭПО, но валентные псевдоспиноры в котором имели бы не больше одного узла.

В работах [151] и [85] было построено несколько вариантов самосогласованного (О)РЭПО для атома урана с ВОВ пространством электронов равным 14, 24 и 32. Результаты расчетов с 24эл-СС ОРЭПО представлены в таблице 4.3 в сравнении с результатами для эффективных потенциалов других групп и с ДХФ расчетами, выполненными в приближении замороженного остова. Как и следовало ожидать при учете сепарабельной ОРЭПО поправки, энергии переходов воспроизводятся с очень высокой точностью (как и сами спиноры в валентной области), если состояния, между которыми осуществляется переход, имеют числа заполнения ВО$^>$ близкие к $N^>$ в моделируемом (при генерации данного ОРЭПО) состоянии.

При добавлении самосогласованной поправки точность воспроизведения энергий для переходов без изменения $N^>$ увеличивается от двух до восьми раз, а в переходах с изменением $N^>$ — в 1.5–3 раза. Как видно из таблицы, включение квадратичной самосогласованной поправки (4.16) приводит к увеличению точности воспроизведения ДХФ энергий перехода до 20 раз в переходах с изменением $N^>$. Таким образом, построенный 24эл-КСС ОРЭПО уже позволяет выполнять расчеты соединений урана с требуемой химической точностью. Важно отметить, что вышеупомянутый вариант ОРЭПО дает заметно более высокую точность, чем приближение замороженного остова с тем же пространством явно включенных в расчет электронов. Это обстоятельство является хорошим подтверждением теории метода КСС ОРЭПО, представленной в разделе 4.2.

4.4 ОРЭПО поправка на расщепление в термы

Из таблиц IV и XV в работе [85] (см. также таблицу 4.4) можно заключить, что ранее обсуждаемые самосогласованные поправки не приводят к значительному улучшению описания расщепления в термы для конфигурации $5f^3_{5/2}6d^1_{3/2}7s^2_{1/2}$ урана по сравнению со ссылочными (исходными) вариантами ОРЭПО. Анализ возникающих ошибок показывает (в соответствии с дискуссией в разделе 3.2.3), что основной вклад (около 90 %) получается из-за замены исходных ВО$^>$ спиноров безузловыми псевдоспинорами (в чем можно убедиться при анализе таблиц 4.4, 4.5 и 4.6).

Рассмотрим два варианта ОРЭПО — с 24 и 32 электронами, обрабатываемыми явным образом, в которых ВО$^>$ псевдоспиноры $5f$ являются безузловыми, а $6d$ — узловыми. Для РЭПО урана с 14-электронным ВОВ пространством (в котором эти оболочки описываются безузловыми псевдоспинорами) ошибки в целом оказываются заметно больше, а анализ — заметно более трудоемким.

Наиболее простой способ уменьшить эти ошибки — использовать такие ОРЭПО варианты, в которых оболочка $5f$ описывается узловыми псевдоспинорами, а псевдоспиноры $4f$ являются безузловыми. Для уменьшения вычислительных издержек оболочка $4f$ может быть заморожена с помощью техники, описанной в разделе 3.2.3. Однако, при аппроксимации узловых псевдоспиноров гауссианами в этом случае потребуются заметно больший базис, чем для 24- и 32-электронных вариантов ОРЭПО.

Если мы примем во внимание малую величину релаксации ВО$^>$ оболочек ($5f$ в рассматриваемом случае), то существует другая возможность существенно уменьшить ошибки расщепления в термы для низколежащих состояний — добавить к ОРЭПО оператору члены вида

$$\begin{aligned}\mathbf{U}^{SOc} \;=\; & \sum_{x_1,x_2,x_3,x_4} \lambda_{x_1x_2,x_3x_4} \widetilde{|x_1\rangle}\widetilde{|x_3\rangle}\widetilde{\langle x_2|}\widetilde{\langle x_4|} \\ & - \; 2\sum_{w}\sum_{x_1,x_2,x_3} (\lambda_{x_1x_2,x_3x_3} - \lambda_{x_1x_3,x_3x_2})\delta_{wx_3} \widetilde{|x_1\rangle}\widetilde{\langle x_2|}\;. \quad (4.19)\end{aligned}$$

где $x_i = (n_{omc}, l_{omc}, j_i, m_i)$[1], Эти члены исправляют одно- и двухэлектронные интегралы с псевдоспинорами $5f$ (и только те интегралы, которые их содержат).

На практике достаточно вычислить только отношение для произвольной комбинации атомных индексов (x_1, x_2, x_3, x_4), поскольку все другие интегралы с ВО$^>$ индексами отличаются только спин-угловой частью, т.е., для произвольного набора x_0, x_1, x_2, x_3 и x_4:

$$\frac{\widetilde{V}_{x_1x_2,x_3x_4}}{V_{x_1x_2,x_3x_4}} \approx \frac{\widetilde{V}_{x_0x_0,x_0x_0}}{V_{x_0x_0,x_0x_0}} \ .$$

Эти интегралы могут быть легко откорректированы в атомных расчетах, в то время как матричные элементы, содержащие только $5f$-функции, могут быть заменены в молекулярных расчетах исходными интегралами с помощью поправки на расщепление в термы (4.19):

$$\widetilde{V}_{x_1x_2,x_3x_4} \to V_{x_1x_2,x_3x_4} = \widetilde{V}_{x_1x_2,x_3x_4} + \lambda_{x_1x_2,x_3x_4} \ .$$

Для воспроизведения переходов между состояниями с полностью занятой, однократно-возбужденной или однократно-занятой ВО$^>$ оболочкой (например, см. таблицу II в работе [85]) нет необходимости использовать поправку (4.19) (см. предыдущий раздел).

Приближение ССП для расчетов электронной структуры существенно более оправдано для ВО оболочек, чем для валентных из-за качественно различного отношения корреляционного взаимодействия и хартри-фоковского поля в областях их локализации. Поэтому, для уменьшения вычислительных издержек вместо выражения (4.19) для рассматриваемой поправки можно во многих случаях использовать также следующее выражение:

$$\begin{aligned}\mathbf{U}^{SOc'} &= \sum_{x,x'} \frac{1}{1+\delta_{xx'}} (\lambda^{Coul}_{x,x'} \widetilde{|x\rangle} \widetilde{|x'\rangle} \widetilde{\langle x|} \widetilde{\langle x'|} + \lambda^{Exch}_{x,x'} \widetilde{|x\rangle} \widetilde{|x'\rangle} \widetilde{\langle x'|} \widetilde{\langle x|}) \\ &- 2 \sum_{w} \sum_{x,x'} (\lambda^{Coul}_{x,x'} - \lambda^{Exch}_{x,x'}) \delta_{wx'} \widetilde{|x\rangle} \widetilde{\langle x|} \ , \end{aligned} \qquad (4.20)$$

[1]В случае частично заполненной ВО$^>$ оболочки $5f$, индексы x_i соответствуют, конечно же ВО и виртуальным псевдоспинорам (т.е. они могут быть заняты или вакантны в одноэлектронных состояниях ссылочной конфигурации). Индексы j_i и m_i пробегают по всем возможным значениям пары чисел (n_{omc}, l_{omc}).

где

$$\lambda^{Coul}_{x,x'} = V_{xx,x'x'} - \widetilde{V}_{xx,x'x'} \ ,$$

$$\lambda^{Exch}_{x,x'} = V_{xx',xx'} - \widetilde{V}_{xx',xx'} \ .$$

Очевидно, что $\lambda^{Coul}_{x,x'}$ и $\lambda^{Exch}_{x,x'}$ могут быть вычислены при генерации ОРЭПО как и другие поправочные члены $\lambda_{x_1x_2,x_3x_4}$. Дальнейшее уменьшение объема вычислений может быть достигнуто при использовании операторов (4.19) или (4.20) только на последней стадии расчета в качестве поправки ТВ первого порядка к полной энергии, уже после вычисления псевдоэлектронной ВФ.

Результаты расчетов (см. таблицу 4.6) показывают, что добавление поправки на расщепление в термы к ОРЭПО позволяет уменьшить основные ошибки для переходов между термами конфигурации приблизительно в 10 раз, уменьшая таким образом их до уровня ошибок воспроизведения (посредством СС ОРЭПО) энергий перехода между состояниями, усредненными по различным конфигурациям (см. таблицы 4.6 и 4.3).

Заметим также, что некоторые поправки как к самосогласованным членам ОРЭПО (E^N_{core}, B), так и к величинам $\lambda_{x_1x_2,x_3x_4}$ могут потребоваться для достижения высокой точности расчета, если во внешней остовной области учитываются корреляционные эффекты.

Таблица 4.1: Одноэлектронные энергии и средние радиусы[1] некоторых спиноров атома урана.

Спинор	Одноэлектронная энергия (а.е.)	Средний радиус (а.е.)
$5s_{1/2}$	-12.614	0.672
$5p_{1/2}$	-10.128	0.700
$5p_{3/2}$	-8.091	0.775
$5d_{3/2}$	-4.350	0.870
$5d_{5/2}$	-4.040	0.898
$5f_{5/2}$	-0.346	1.423
$5f_{7/2}$	-0.319	1.463
$6s_{1/2}$	-2.141	1.496
$6p_{1/2}$	-1.343	1.664
$6p_{3/2}$	-0.984	1.898
$6d_{3/2}$	-0.192	3.154
$6d_{5/2}$	-0.183	3.294
$7s_{1/2}$	-0.203	4.336

[1]Данные взяты из численного полноэлектронного ДХФ расчета состояния, усредненного по нерелятивистской конфигурации $[\ldots]5f^3 6d^1 7s^2$, с помощью пакета программ HFD [156].

Таблица 4.2: Энергии перехода между усредненными по нерелятивистским конфигурациям состояниями атома серебра в ДХФ и РЭПО расчетах (в см$^{-1}$).

	ДХФ	Вал. РЭПО		СС РЭПО	Квадр. СС РЭПО	Заморож. остов	
		(d^{10})	(d^{9})			(d^{10})	(d^{9})
Число эл-ов	47	11	11	11	11	11	11
Конфигурация	ΔE	Абсолютная ошибка					
$4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5} \rightarrow$							
$4d^{10}5s^{1}$	-10651	-12	-178	-8	-12	4	9
$4d^{10}5p^{1}$	14078	72	220	67	70	4	-12
$4d^{10}5d^{1}$	28543	32	563	28	33	9	45
$4d^{10}$	40516	48	570	44	50	9	43
$4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5} \rightarrow$							
$4d^{9.5}5s^{0.5}5p^{1}$	26877	538	-677	405	38	167	-496
$4d^{9.5}5s^{0.5}5p^{1} \rightarrow$							
$4d^{9.5}5s^{1.5}$	-25179	51	-135	-36	-36	-30	39
$4d^{9.5}5p^{1}5d^{0.5}$	24744	22	234	125	125	29	-2
$4d^{9.5}5s^{0.5}$	29402	-221	207	-6	-7	-13	28
$4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5} \rightarrow$							
$4d^{9}5s^{1}5p^{1}$	45632	1854	-874	0	0	664	-671
$4d^{9}5s^{1}5p^{1} \rightarrow$							
$4d^{9}5s^{2}$	-25172	111	44	59	54	-86	17
$4d^{9}5p^{2}$	38222	254	296	277	283	132	20
$4d^{9}5s^{1}$	32759	-469	22	27	32	-23	2
$4d^{9}5p^{1}$	72813	-177	257	242	254	140	25
$4d^{9}$	155271	-1217	94	96	119	216	49
$4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5} \rightarrow$							
$4d^{8}5s^{1}5p^{1}$	180098	7250	1436	-3128	0	3130	255
$4d^{8}5s^{1}5p^{1} \rightarrow$							
$4d^{8}5s^{2}$	-37674	-422	-158	199	171	-337	-179
$4d^{8}5p^{2}$	51656	982	725	368	402	349	210
$4d^{8}5s^{1}$	93053	-2075	-1119	-104	-53	235	76
$4d^{8}5p^{1}$	145237	-968	-389	139	225	649	333
$4d^{8}$	297332	-3990	-2192	-353	-191	1271	622
$4d^{10}5s^{0.5}5p^{0.5} \rightarrow$							
$4d^{7}5s^{1}5p^{1}$	420911	17145	7859	-9760	-156	8219	3602

Таблица 4.3: Воспроизведение ДХФ энергий перехода между состояниями атома урана (усредненные по нерелятивистским конфигурациям) в одноконфигурационных расчетах с различными РЭПО (в см$^{-1}$).

	ДХФ	РЭПО Эрмлер *и др.* [184]	ФЭПП Кюхли *и др.* [185]	СС ОРЭПО	Квадр. СС ОРЭПО	Заморож. остов (f^3)	Заморож. остов (f^2)
Число эл-ов	92	14	32	24	24	24	24
Конфигур.	ΔE	Абсолютная ошибка					
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^37s^27p^1$	7383	387	-498	-35	-33	2	14
$5f^37s^2$	36159	332	130	4	6	3	16
$5f^37s^16d^2$	13299	-192	-154	-3	-5	-1	-16
$5f^37s^16d^17p^1$	17289	144	-621	-31	-31	-1	-5
$5f^36d^2$	54892	-121	-398	-14	-15	1	-21
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^47s^2$	16483	176	788	-723	0	54	187
$5f^47s^2 \rightarrow$							
$5f^47s^16d^1$	15132	-738	-87	11	-11	-16	-35
$5f^47s^17p^1$	15016	90	-443	-37	-26	-1	-2
$5f^46d^2$	34022	-1287	-153	28	-13	-26	-62
$5f^46d^17p^1$	32341	-794	-457	-11	-23	-17	-39
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^27s^26d^2$	3774	3096	-748	-17	-17	90	-96
$5f^27s^26d^2 \rightarrow$							
$5f^27s^26d^17p^1$	12646	-441	-626	-16	-15	-5	0
$5f^27s^26d^1$	42638	-498	155	24	25	-5	1
$5f^27s^16d^3$	10697	608	-240	-10	-10	13	1
$5f^27s^16d^27p^1$	19319	390	-826	-26	-26	6	0
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^17s^26d^3$	29597	11666	-1526	-896	-104	466	48
$5f^17s^26d^3 \rightarrow$							
$5f^17s^26d^27p^1$	18141	-1367	-778	46	49	-2	-2
$5f^17s^26d^2$	49158	-1355	173	70	73	-3	-2
$5f^17s^16d^4$	7584	1655	-331	-39	-40	22	14
$5f^17s^16d^37p^1$	21154	779	-1055	-11	-11	16	10
$5f^37s^26d^1 \rightarrow$							
$5f^5$	100840	430	1453	-1860	22	105	291

Таблица 4.4: Радиальные кулоновские ($R^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'}$) и обменные ($R^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj}$) интегралы[1] с $5f$ спинорами атома урана (для ссылочного состояния, усредненного по нерелятивистской конфигурации $5f^3 6d^1 7s^2$) из ДХФ и 32эл-ОРЭПО-3 расчетов (в см$^{-1}$).

nlj	nlj'	λ	R (ДХФ)	$\widetilde{R}$ (ОРЭПО)	$\widetilde{R}-R$
			Кулоновские интегралы		
$5f_{5/2}$	$5f_{5/2}$	0	141974	141386	-588
$5f_{5/2}$	$5f_{5/2}$	2	69934	72696	2762
$5f_{5/2}$	$5f_{5/2}$	4	45253	46864	1611
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	0	140193	139634	-559
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	2	68955	71625	2670
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	4	44584	46134	1549
$5f_{7/2}$	$5f_{7/2}$	0	138472	137940	-532
$5f_{7/2}$	$5f_{7/2}$	2	68048	70628	2580
$5f_{7/2}$	$5f_{7/2}$	4	43973	45461	1488
$5f_{7/2}$	$5f_{7/2}$	6	32098	33054	957
			Обменные интегралы		
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	2	68888	71609	2721
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	4	44549	46129	1579
$5f_{5/2}$	$5f_{7/2}$	6	32530	33551	1021

[1]См. ссылку в таблице 4.5.

Таблица 4.5: Разности в спин-угловых кулоновских $(\frac{1}{2}C^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'})$ и обменных $(\frac{1}{2}C^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj})$ коэффициентах[1] для подоболочек $5f$ между различными термами конфигурации $5f^3_{5/2}6d^1_{3/2}7s^2_{1/2}$ атома урана.

Терм	$\frac{1}{2}C^2_{5f_{5/2},5f_{5/2};5f_{5/2},5f_{5/2}}$	$\frac{1}{2}C^4_{5f_{5/2},5f_{5/2};5f_{5/2},5f_{5/2}}$
$J=0 \rightarrow$		
$J=1$	0.024490	0.057823
$J=2$	0.024490	0.057823
$J=3$	-0.052245	0.054421
$J=4$	-0.078367	0.081632
$J=5$	-0.205714	0.047619
$J=6$	-0.205714	0.047619

[1]

$$\begin{aligned}
\sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,nljm;nlj'm',nlj'm'} &- \delta_{jj'}\sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,nljm';nljm',nljm} = C^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'} R^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'},\\
\sum_{m,m'} V^{\lambda}_{nljm,nlj'm';nlj'm',nljm} &= C^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj} R^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj} \quad \text{для } j \neq j';
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{где}\quad C^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'} &= \frac{4\pi}{2\lambda+1}\sum_{m,m'}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\Big(\int \chi^*_{ljm}\chi_{ljm}Y^*_{\lambda\mu}d\Omega_1 d\sigma_1 \int \chi^*_{lj'm'}\chi_{lj'm'}Y_{\lambda\mu}d\Omega_2 d\sigma_2\\
&- \delta_{jj'}\int \chi^*_{ljm}\chi_{ljm'}Y^*_{\lambda\mu}d\Omega_1 d\sigma_1 \int \chi^*_{ljm'}\chi_{ljm}Y_{\lambda\mu}d\Omega_2 d\sigma_2\Big),
\end{aligned}$$

$$C^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj} = \frac{4\pi}{2\lambda+1}\sum_{m,m'}\sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda}\int \chi^*_{ljm}\chi_{lj'm'}Y^*_{\lambda\mu}d\Omega_1 d\sigma_1 \int \chi^*_{lj'm'}\chi_{ljm}Y_{\lambda\mu}d\Omega_2 d\sigma_2 \quad \text{для } j \neq j',$$

$$\begin{aligned}
R^{\lambda}_{nlj,nlj;nlj',nlj'} &= \int\int \varphi^*_{nlj}(r_1)\varphi_{nlj}(r_1)\frac{r^{\lambda}_<}{r^{\lambda+1}_>}\varphi^*_{nlj'}(r_2)\varphi_{nlj'}(r_2)dr_1 dr_2,\\
R^{\lambda}_{nlj,nlj';nlj',nlj} &= \int\int \varphi^*_{nlj}(r_1)\varphi_{nlj'}(r_1)\frac{r^{\lambda}_<}{r^{\lambda+1}_>}\varphi^*_{nlj'}(r_2)\varphi_{nlj}(r_2)dr_1 dr_2 \quad \text{для } j \neq j'.
\end{aligned}$$

Таблица 4.6: Воспроизведение ДХФ энергий перехода между термами различных конфигураций атома урана в одноконфигурационных расчетах с ОРЭПО (в см$^{-1}$).

			РТ-попр.		РТ-попр.
		СС	СС	Обобщ.	Обобщ.
	ДХФ	ОРЭПО	ОРЭПО	РЭПО	РЭПО
Число эл-ов	92	24	24	32	32
Конфигурация, терм	ΔE	Абсолютная ошибка			
$5f^3_{5/2}6d^1_{3/2}7s^2_{1/2}$	$J=0\rightarrow$				
$J=1$	18643	86	-97	142	-14
$J=2$	9729	136	-56	146	-13
$J=3$	7813	-117	-44	-69	-8
$J=4$	6759	-140	-36	-94	-5
$J=5$	-7918	-547	42	-485	-11
$J=6$	-10695	-509	76	-464	-31
$5f^3_{5/2}5f^1_{7/2}7s^2_{1/2}$	$J=1\rightarrow$				
$J=2$	4392	175	-52	150	-39
$J=3$	2843	113	-33	97	-24
$J=4$	3477	133	-40	113	-30
$J=5$	2805	105	-32	88	-23
$J=6$	4631	169	-56	138	-42
$J=7$	-5951	-275	48	-253	28
$J=8$	-5450	-258	42	-239	24
$5f^2_{5/2}6d^2_{3/2}7s^2_{1/2}$	$J=0\rightarrow$				
$J=1$	-19078	-487	-7	-461	-64
$J=2$	-15304	-331	6	-326	-45
$J=3$	-23607	-682	-8	-644	-85
$J=4$	-25984	-715	24	-689	-74
$J=5$	-32497	-848	19	-818	-94
$J=6$	-39551	-785	82	-788	-62

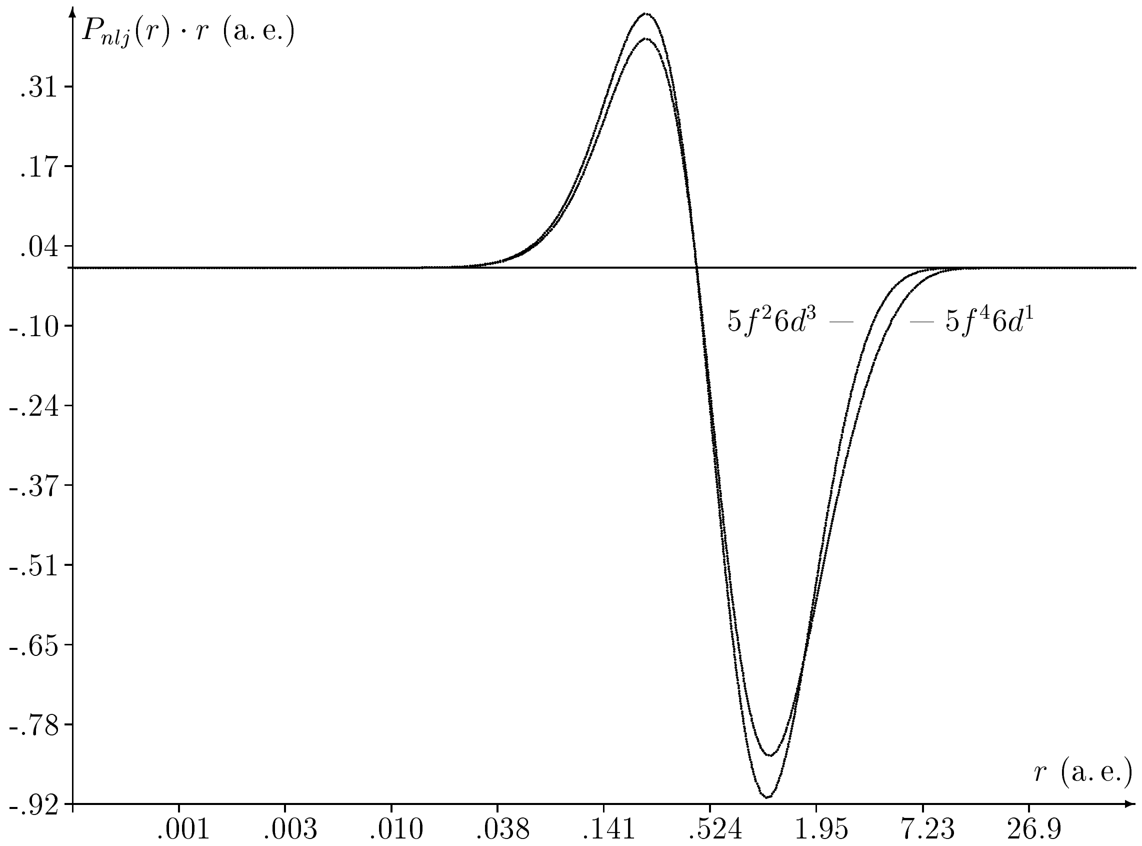

Рис. 4.1: Радиальные части больших компонент спиноров $5f_{7/2}$ атома урана для состояний, усредненных по нерелятивистским конфигурациям $5f^4 6d^1$ и $5f^2 6d^3$.

Глава 5

Восстановление электронной структуры в остовах тяжелых элементов после ОРЭПО расчета молекулы

Как ранее обсуждалось, при вычислении таких свойств, как сверхтонкая структура и эффекты несохранения P,T-четности, в остовах тяжелых атомов какой-либо молекулы необходимо использовать четырехкомпонентные спиноры, имеющие правильное поведение вблизи ядер. Таким образом, перед вычислением средних значений таких физических величин должна быть восстановлена исходная форма валентных и внешних остовных четырехкомпонентных молекулярных спиноров (в частности, структура радиальных узлов) во внутренней остовной области рассматриваемого атома после двухкомпонентного (О)РЭПО расчета молекулы.

Принципиальная возможность такого восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов после ОРЭПО расчета молекулы (как впрочем и прецизионного ОРЭПО расчета молекулы в валентной области) связана с тем фактом, что совокупности валентных и остовных электронов можно рассматривать как две электронные подсистемы, взаимное влияние которых обусловлено *не детальной* структурой рассматриваемых подсистем, а их определенными *интегральными* характеристиками.

Точность, которая может быть достигнута на стадии восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов, напрямую зависит от качества расчета ВФ в валентной области. В предыдущих главах была обоснована теоретически и продемонстрирована на примерах возможность прецизионного ОРЭПО расчета электронной структуры соединений тяжелых элементов в валентной области и, как следствие, — валентных свойств молекул (см. также рис. 5.1). Использование же методов восстановления в расчетах остовных свойств молекул с тяжелыми атомами представляется весьма эффективной и очень экономичной альтернативой стандартному одношаговому расчету остовных свойств таких молекул. Последовательный ("двухшаговый") расчет электронной структуры сначала в валентной области, а затем в остовной — это способ, который позволяет скомбинировать относительную простоту как молекулярного РЭПО расчета на гауссовом базисе, так и релятивистского одноцентрового численного расчета внутри сферы с радиусом внешнего остова атома.

Одноцентровое разложение было впервые применено в работах Декло и Пикко к релятивистским расчетам тетра- и моногидридов тяжелых элементов, а затем и более сложных молекул (см. [186, 187]). Было продемонстрировано значительное сокращение длины связи, вызванное релятивистскими эффектами, однако точность таких расчетов существенно ограничивалась довольно сингулярным поведением молекулярных спиноров (центрированных на тяжелом ядре) уже вблизи ядра водорода, где одноцентровое разложение не обеспечивало высокой точности.

В этой главе описаны методы одноцентрового невариационного [93] и вариационного [96] восстановления электронной структуры в остовах тяжелых элементов после ОРЭПО расчета молекулы, представлены двухшаговые расчеты постоянных сверхтонкой структуры, эффектов несохранения пространственной четности и временной инвариантности в двухатомных молекулах, а также обсуждаются перспективы развития двухшагового метода расчета.

5.1 Метод невариационного одноцентрового восстановления

Метод невариационного одноцентрового восстановления (НОЦВ) четырехкомпонентных спиноров в остовах тяжелых элементов [93] состоит из следующих этапов:

- Генерация эквивалентных базисов одноцентровых четырехкомпонентных спиноров
$$\left(\begin{array}{c} f_{nlj}(r)\ \chi_{ljm} \\ g_{nlj}(r)\ i\chi_{2j-l,jm} \end{array}\right)$$
и двухкомпонентных псевдоспиноров
$$\tilde{f}_{nlj}(r)\chi_{ljm}$$
с использованием конечно-разностных расчетов методами ДХФ(Б) и ОРЭПО/ССП одинаковых конфигураций рассматриваемого атома и его ионов.

- Затем молекулярные *псевдоорбитали* (либо, в общем случае, псевдоспиноры) переразлагаются по сгенерированному на первом этапе одноцентровому двухкомпонентному *псевдоспинорному* базису
$$\tilde{\phi}_i(\tau) \approx \sum_{l=0}^{L_{max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{j=|l+1/2|} \sum_{n,m} c^i_{nljm} \tilde{f}_{nlj}(r)\chi_{ljm}\ , \qquad (5.1)$$
где τ — совокупность пространственных и спиновых переменных, $r{\le}R_C$, $R_C{\ge}R_c$ (R_C — радиус области восстановления, а R_c — радиус области сглаживания, см. (2.8)) .

- Наконец, атомные двухкомпонентные псевдоспиноры замещаются в разложении МО ЛКАС эквивалентными четырехкомпонентными спинорами, а коэффициенты разложения из ур. (5.1) остаются теми же:
$$\phi_i(\tau) \approx \sum_{l=0}^{L_{\max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{j=|l+1/2|} \sum_{n,m} c^i_{nljm} \left(\begin{array}{c} f_{nlj}(r)\ \chi_{ljm} \\ g_{nlj}(r)\ i\chi_{2j-l,jm} \end{array}\right)\ . \qquad (5.2)$$

Молекулярные четырехкомпонентные спиноры, построенные таким образом, автоматически ортогональны к ИО спинорам тяжелого атома, поскольку атомные базисные биспиноры в ур. (5.1) генерируются с использованием приближения замороженного остова для ИО электронов.

5.2 Вариационный метод одноцентрового восстановления

Целью данного раздела является рассмотрение теоретических проблем (нерелятивистского) вариационного вычисления молекулярных орбиталей в остовной области какого-либо атома в молекуле, ограниченной сферической поверхностью. Особенности релятивистского вариационного восстановления четырехкомпонентных спиноров после двухкомпонентного РЭПО расчета молекулы будут рассмотрены в параграфе 5.2.5.

Правильное поведение молекулярных орбиталей в остовной области тяжелых атомов может быть получено в рамках вариационной процедуры, если молекулярные псевдоорбитали вычислены с достаточной точностью в валентной области молекулы после ее расчета методом эффективного потенциала. Это условие выполняется с очень хорошей точностью, когда в молекулярный расчет с ОЭПО явно включены внешние остовные орбитали.

На этапе вариационного восстановления внешние части псевдоорбиталей "замораживаются" в валентной области после ЭПО расчета молекулы, а наиболее удобным разложением как для орбиталей (или спиноров в релятивистском случае), так и для "внешних" по отношению к остовной области рассматриваемой молекулы эффективных взаимодействий (от замороженных частей молекулы и внешних полей), является одноцентровое разложение по сферическим гармоникам с численными радиальными функциями. При этом фиксируются граничные условия для молекулярных орбиталей и их производных на сфере, внутри которой проводится одноцентровое разложение, а также скалярные произведения молекулярных псевдоорбиталей внутри сферы (матрицы перекрывания псевдоорбиталей). Далее, если в функционале энергии мы будем варьировать коэффициенты разложения истинных молекулярных орбиталей по сферическим гармоникам, умноженным на известные радиальные функции, то получим систему уравнений для этих коэффициентов, которую можно решать итерациями. В рамках этого приближения без особых проблем можно проводить расчет матричных элементов любых операторов, учесть модель ядра Ферми, а также квантово-электродинамические эффекты.

Идея вариационного восстановления правильной формы молекулярных орбиталей была впервые предложена в работе [188]. В работе [96] она была развита на примере двухатомной молекулы.

Постановка задачи

Валентные орбитали. Пусть в результате ЭПО расчета двухатомной молекулы с одним тяжелым атомом A и одним легким атомом B мы получили валентные молекулярные псевдоорбитали (МПО), представленные в виде линейных комбинаций гауссиан, центрированных в точках $A = (0, 0, 0)$ и $B = (0, 0, R_B)$, в то время как остовные орбитали не включены в расчет с использованием ЭПО. Для валентных орбиталей можно написать следующее выражение:

$$\widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}) = \sum_j C_{ij}^A \, g_j^A(\vec{r}\,) + \sum_{j'} C_{ij'}^B \, g_{j'}^B(\vec{r}\,) \, , \tag{5.3}$$

где $C_{ij}^{A,B}$ — известные коэффициенты, а базисные гауссовы функции записаны в виде:

$$\begin{aligned} g_j^A(\vec{r}) &= N_j^A \, G(I_j^A, J_j^A, K_j^A;\ \alpha_j^A;\ \vec{r}\,) \, , \\ g_j^B(\vec{r}) &= N_j^B \, G(I_j^B, J_j^B, K_j^B;\ \alpha_j^B;\ \vec{r} - \vec{R}_B) \, , \end{aligned} \tag{5.4}$$

где $\vec{R}_B = (0, 0, R_B)$ — радиус-вектор атома B, а R_B — межатомное расстояние.

$$G(I, J, K;\ \alpha;\ \vec{r}) = x^I y^J z^K \exp(-\alpha r^2) \, . \tag{5.5}$$

В уравнениях (5.4) $N_j^{A,B}$ — стандартные нормировочные множители:

$$
\begin{aligned}
N_j^A &= N(I_j^A, J_j^A, K_j^A;\ \alpha_j^A)\ , \\
N_j^B &= N(I_j^B, J_j^B, K_j^B;\ \alpha_j^B)\ , \qquad (5.6)\\
N(I,J,K;\alpha) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} (4\pi)^{\frac{I+J+K}{2}} \Big[(2I-1)!!\,(2J-1)!!\,(2K-1)!!\Big]^{-1/2} .
\end{aligned}
$$

Как показано в предыдущих главах, в области вне остова тяжелого атома молекулярные псевдоорбитали с хорошей точностью совпадают с "истинными" молекулярными орбиталями (МО), то есть с теми, которые получаются из полноэлектронного хартри-фоковского расчета. Поэтому мы можем искать истинные МО в следующем виде:

$$
\varphi_i^M(\vec{r}) = \varphi_i^<(\vec{r}) + \varphi_i^>(\vec{r})\ , \qquad (5.7)
$$

где

$$
\varphi_i^<(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i^M(\vec{r}), & r \le R_C\ , \\ 0, & r > R_C\ , \end{cases} \qquad (5.8)
$$

$$
\varphi_i^>(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r \le R_C\ , \\ \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}), & r > R_C\ . \end{cases} \qquad (5.9)
$$

Здесь R_C — радиус области внутри сферы, включающей в себя остов тяжелого атома A. Мы можем выбирать R_C, исходя из требуемой точности расчета, но он, очевидно, не может быть меньше радиуса остова, используемого в расчете МПО с использованием ЭПО.

Ввиду того, что самосогласованное поле в области атомного остова имеет почти сферическую симметрию, можно считать, что хорошей аппроксимацией как для $\varphi_i^<(\vec{r})$, так и для любого взаимодействия электронов внутри остова, будет разложение по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\Omega)$, $\quad(\Omega = \theta, \phi)$, причем число требуемых гармоник не будет слишком велико.

Будем искать $\varphi_i^<(\vec{r})$ в следующем виде:

$$
\varphi_i^<(\vec{r})\ \cong\ \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{n=1}^{N_l} \sum_{m=-l}^{l} C_{nlm}^{\ i} \Psi_{nlm}(r,\Omega)\ , \qquad (5.10)
$$

где

$$
\Psi_{nlm}(r,\Omega)\ =\ \begin{cases} \frac{1}{r}\ R_{nl}(r)\ S_{lm}(\Omega)\ , & r \le R_C\ , \\ 0, & r > R_C\ , \end{cases} \qquad (5.11)
$$

коэффициенты $C_{nlm}^{\,i}$ — варьируемые параметры, числа N_l являются числами не меньшими чем число оболочек атома A с одним и тем же l. Вопрос о конкретном выборе радиальных функций $R_{nl}(r\,)$ мы обсудим позднее. Функции $S_{lm}(\Omega)$ являются вещественными представлениями для сферических гармоник $Y_{lm}(\Omega)$:

$$S_{lm}(\Omega) \;=\; \left\{ \begin{array}{rl} \sqrt{2}\;\Re\, Y_{lm}(\Omega), & m > 0\;, \\ Y_{lm}(\Omega), & m = 0\;, \\ \sqrt{2}\;\Im\, Y_{l,-m}(\Omega), & m < 0\;, \end{array} \right. \tag{5.12}$$

Для того чтобы перейти к восстановлению правильной формы МО в области атомного остова, нам потребуется провести несколько предварительных операций. Прежде всего нам надо зафиксировать граничные условия для МО на сфере с радиусом R_C вокруг атома A требованием их совпадения на границе с поведением МПО:

$$\begin{aligned} \widetilde{\Gamma}^i_{lm} \;&=\; R_C\cdot\int\limits_{\Omega} S_{lm}(\Omega)\;\widetilde{\varphi}^M_i(r,\Omega)\Big|_{r\to R_C+0}\,d\Omega\;, \qquad (5.13)\\ \Gamma^i_{lm} \;&=\; R_C\cdot\int\limits_{\Omega} S_{lm}(\Omega)\;\varphi^M_i(r,\Omega)\Big|_{r=R_C}\,d\Omega \;=\; \sum_{n=1}^{N_l} C_{nlm}^{\,i}\;R_{nl}(R_C)\;,\\ \Gamma^i_{lm} \;&=\; \widetilde{\Gamma}^i_{lm}\;. \end{aligned}$$

Здесь мы использовали (5.10) и (5.11) и ортонормированность сферических функций:

$$\int\limits_{\Omega} S_{lm}(\Omega)S_{l'm'}(\Omega) = \;\delta_{l\,l'}\,\delta_{m\,m'}\;.$$

$$\begin{aligned} \widetilde{\Pi}^i_{lm} \;&=\; \int\limits_{\Omega} S_{lm}(\Omega)\;\frac{\partial}{\partial r}\left(r\widetilde{\varphi}^M_i(r,\Omega)\right)\Big|_{r\to R_C+0} d\Omega\;, \qquad (5.14)\\ \Pi^i_{lm} \;&=\; \int\limits_{\Omega} S_{lm}(\Omega)\frac{\partial}{\partial r}\left(r\varphi^M_i(r,\Omega)\right)\Big|_{r=R_C} d\Omega = \sum_{n=1}^{N_l} C_{nlm}^{\,i}\frac{\partial}{\partial r}R_{nl}(r)\Big|_{r=R_C}\;,\\ \Pi^i_{lm} \;&=\; \widetilde{\Pi}^i_{lm}\;. \end{aligned}$$

После этого нам надо зафиксировать скалярные произведения между МО $S_{ij} = \int \varphi^M_i \varphi^M_j\, d\vec{r} = \delta_{ij}$, где интегрирование производится по всему пространству. Поскольку МПО тоже являются ортонормированными, то $\widetilde{S}_{ij} = \int \widetilde{\varphi}_i^M \widetilde{\varphi}_j^M \, d\vec{r} = \delta_{ij}$, и ввиду того, что МПО совпадают с МО во внешней области (а, следовательно, совпадают скалярные произведения во внешней области, $S_{ij}^{>} = \widetilde{S}_{ij}^{>}$), нам достаточно зафиксировать скалярные произведения МО в области остова, $S_{ij}^{<}$, которые, очевидно, будут совпадать с соответствующими скалярными произведениями МПО:

$$
\begin{aligned}
\widetilde{S}_{ij}^{<} &= \int\limits_{r \le R_C} \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}) \widetilde{\varphi}_j^M(\vec{r}) d\vec{r} \, , && (5.15) \\
S_{ij}^{<} &= \int\limits_{r \le R_C} \varphi_i^{<}(\vec{r}) \varphi_j^{<}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{l,m} \sum_{n,n'=1}^{N_l} C_{nlm}^{\;i} C_{n'lm}^{\;j} \int\limits_{r \le R_C} R_{nl}(r) R_{n'l}(r) dr \, , \\
S_{ij}^{<} &= \widetilde{S}_{ij}^{<} \, .
\end{aligned}
$$

Таким образом, мы получили три типа условий на варьируемые коэффициенты $C_{nlm}^{\;i}$, правые части которых $(\widetilde{\Gamma}_{lm}^i, \widetilde{\Pi}_{lm}^i, \widetilde{S}_{ij}^{<})$ мы вычислим в следующем параграфе, используя процедуру переразложения гауссовых функций на центр A.

Остовные орбитали. Существует два варианта включения в расчет остовных МО. Первый предполагает их "замораживание". При этом в качестве МО берутся соответствующие атомные орбитали, используемые при генерации ЭПО. В дальнейшем мы будем придерживаться именно этого варианта. Второй вариант предполагает варьирование коэффициентов разложения остовных МО по базису (5.11) внутри остова. В обоих случаях по аналогии с предыдущим параграфом фиксируются поведение на границе и скалярные произведения между остовными МО и остовными и валентными МО внутри остовной области. Способ их расчета описывается ниже.

Итак, в первом варианте остовные МО задаются формулой

$$
\varphi_a^M(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}^{(0)}(r\,) \; S_{lm}(\Omega), \qquad a = (n, l, m) \, . \tag{5.16}
$$

Здесь $R_{nl}^{(0)}(r\,)$ — радиальные функции, получающиеся из атомного расчета.

Вычислим для остовных МО константы $\Gamma^a_{lm}, \Pi^a_{lm}$, характеризующие их поведение на границе остовной области:

$$\begin{aligned}
\Gamma^a_{l'm'} &= R_C \cdot \int\limits_\Omega S_{l'm'}(\Omega)\varphi^M_a(r,\Omega)\Big|_{r=R_C} d\Omega = R_{nl}(R_C)\delta_{ll'}\delta_{mm'} \ , \quad (5.17)\\
\Pi^a_{l'm'} &= \int\limits_\Omega S_{l'm'}(\Omega)\frac{\partial}{\partial r}\left(r\varphi^M_a(r,\Omega)\right)\Big|_{r=R_C} d\Omega = R'_{nl}(R_C)\delta_{ll'}\delta_{mm'} \ ,
\end{aligned}$$

где мы воспользовались обозначением

$$R'_{nl}(R_C) = \frac{\partial}{\partial r}\ (\ r \quad R_{nl}(r\,))\Big|_{r=R_C} \ . \tag{5.18}$$

Разложим остовные МО по базису (5.11):

$$\varphi^M_a = \sum_{A_1} C^a_{A_1}\Psi_{A_1} + \sum_{A_1^{12}} C^a_{A_1^{12}}\Psi_{A_1^{12}} \ . \tag{5.19}$$

Здесь мы разделили суммирование по всем компонентам разложения на суммирование по $A_1 = (n_1, l_1, m_1)$, для которых $n_1 \neq 1, 2$ и суммирование по $A_1^{12} = (n_1, l_1, m_1)$, для которых $n_1 = 1, 2$. Такое разделение понадобится нам в дальнейшем.

Домножая (5.19) на Ψ_{A_2} и интегрируя по остовной области, получим выражение для коэффициентов $C^a_{A_1}$:

$$C^a_{A_1} = \langle\Psi_{A_1}|\varphi^M_a\rangle = \int\limits_\Omega \int\limits_0^{R_C} R^{(0)}_{nl}(r\,)\ R_{n_1 l}(r\,)\ dr\ \delta_{ll_1}\ \delta_{mm_1} \ . \tag{5.20}$$

Здесь мы воспользовались свойствами базиса Ψ_{A_1}, которые мы обсудим в параграфе 5.2.2. В соответствии с ними матрица интегралов перекрывания базисных функций $S_{A_1A_2} = \langle\Psi_{A_1}|\Psi_{A_2}\rangle$ имеет блочную структуру, а именно:

$$S_{A_1A_2} = \delta_{A_1A_2}, \qquad S_{A_1A_2^{12}} = S_{A_1^{12}A_2} = 0, \qquad S_{A_1^{12}A_2^{12}} \neq 0 \ . \tag{5.21}$$

Кроме того, трансформацией первоначального базисного набора (см. параграф 5.2.2) можно добиться того, чтобы фиксирование граничных условий сводилось бы к фиксированию только коэффициентов $C^{\,i}_{1lm}$, $C^{\,a}_{1lm}$, $C^{\,i}_{2lm}$, $C^{\,a}_{2lm}$.

Таким образом, коэффициенты $C^a_{A_1^{12}}$ не являются варьируемыми параметрами, поскольку они фиксируются граничными условиями:

$$C^a_{A_1^{12}} = \begin{cases} \Gamma^a_{l_1 m_1} , & n_1 = 1 , \\ \Pi^a_{l_1 m_1} , & n_1 = 2 . \end{cases} \tag{5.22}$$

Помимо вычисления констант, характеризующих поведение остовных МО на границе остова, и коэффициентов разложения по базисным функциям, которые нам понадобятся в дальнейшем, необходимо зафиксировать скалярные произведения между остовными и валентными МО, которые, очевидно, должны быть равны нулю:

$$S_{ai} = 0 \quad \Longrightarrow \quad S^<_{ai} = -S^>_{ai} = -\widetilde{S}^>_{ai} . \tag{5.23}$$

Следовательно, нам необходимо зафиксировать $S^<_{ai}$:

$$\begin{aligned} S^<_{ai} &= \int\limits_{r \le R_C} \varphi^M_a \varphi^<_i \, d\vec{r} = \sum_{l,m} \sum_{n,n'=1}^{N_l} C^{\;i}_{nlm} \; C^{\;a}_{n'lm} \int\limits_{r \le R_C} R_{nl}(r) R_{n'l}(r) \, dr , \\ S^<_{ai} &= -\widetilde{S}^>_{ai} . \end{aligned} \tag{5.24}$$

Формулу для вычисления констант $\widetilde{S}^>_{ai}$ мы выведем в следующем параграфе.

Таким образом, дальше можно действовать единообразно как для валентных МО так и для остовных. Соответствующие константы вычисляются в этом и следующем параграфах.

5.2.1 Одноцентровое разложение молекулярных орбиталей

Псевдомолекулярные орбитали

Итак, мы хотим представить молекулярные псевдоорбитали $\widetilde{\varphi}^M_i(\vec{r})$ для $r \le R_C$ в виде линейных комбинаций сферических функций $S_{lm}(\Omega)$, домноженных на соответствующие радиальные функции:

$$\widetilde{\varphi}^M_i(\vec{r}) \cong \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} R^i_{lm}(r) \; S_{lm}(\Omega) , \tag{5.25}$$

где

$$R^i_{lm}(r) = \langle \widetilde{\varphi}^M_i | S_{lm} \rangle = \int\limits_{\Omega} \widetilde{\varphi}^M_i(r, \Omega) \; S_{lm}(\Omega) \; d\Omega . \tag{5.26}$$

Равенство в (5.25) было бы точным, если бы суммирование по l проводилось до бесконечности, при этом чем меньше r, тем меньше слагаемых с $l{\le}l_{max}$ требуется для нужной точности аппроксимации МПО одноцентровыми функциями (см. конец данного параграфе).

Рассмотрим более подробно выражение для МПО (5.3):

$$\widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}) = \sum_j \; C_{ij}^A \; g_j^A(\vec{r}\,) + \sum_{j'} \; C_{ij'}^B \; g_{j'}^B(\vec{r}\,) \; . \tag{5.27}$$

Подставляя (5.27) в (5.26), получаем

$$R_{lm}^i(r) = R_{lm}^{i,A}(r) + R_{lm}^{i,B}(r) = \sum_j \; C_{ij}^A \; R_{lm}^{j,A}(r) + \sum_{j'} \; C_{ij'}^B \; R_{lm}^{j',B}(r) \; . \tag{5.28}$$

Здесь

$$\begin{aligned} R_{lm}^{j,A}(r) \;&=\; \langle g_j^A | S_{lm} \rangle = \int\limits_{\Omega} g_j^A(r,\Omega) \; S_{lm}(\Omega) \; d\Omega \; , \\ R_{lm}^{j',B}(r) \;&=\; \langle g_{j'}^B | S_{lm} \rangle = \int\limits_{\Omega} g_{j'}^B(r,\Omega) \; S_{lm}(\Omega) \; d\Omega \; . \end{aligned} \tag{5.29}$$

Введем обозначения, которые понадобятся нам в дальнейшем:

$$\begin{aligned} \widetilde{\varphi}_i^{A,M}(\vec{r}\,) \;&=\; \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} R_{lm}^{i,A}(r) \; S_{lm}(\Omega), \\ \widetilde{\varphi}_i^{B,M}(\vec{r}\,) \;&=\; \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} R_{lm}^{i,B}(r) \; S_{lm}(\Omega) \; . \end{aligned} \tag{5.30}$$

Тогда можно написать

$$\widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}\,) \cong \widetilde{\varphi}_i^{A,M}(\vec{r}\,) + \widetilde{\varphi}_i^{B,M}(\vec{r}\,) \; , \tag{5.31}$$

где знак $\cong$ употребляется в том же смысле, что и в (5.25).

Теперь выведем формулы для расчета двух наборов функций $R_{lm}^{j,A}(r)$ и $R_{lm}^{j',B}(r)$ с помощью выражений (5.4) и (5.5):

$$R_{lm}^{j,A}(r) = N_j \int\limits_{\Omega} \; x^{I_j^A} y^{J_j^A} z^{K_j^A} \; e^{-\alpha_j^A r^2} \; S_{lm}(\Omega) \; d\Omega \; . \tag{5.32}$$

Используя соотношения

$$\begin{aligned} &\tilde{x} = x/r = \sin\theta\cos\phi \; , \\ &\tilde{y} = y/r = \sin\theta\sin\phi \; , \\ &\tilde{z} = z/r = \cos\theta \; , \end{aligned} \tag{5.33}$$

$$d\Omega = \sin\theta \; d\theta \; d\phi, \quad (0 \le \theta \le \pi, \; 0 \le \phi \le 2\pi) \;, \tag{5.34}$$

$$x^I y^J z^K = r^{I+J+K} \; \tilde{x}^I \tilde{y}^J \tilde{z}^K \;, \tag{5.35}$$

мы получим окончательное выражение для $R_{lm}^{j,A}(r)$:

$$R_{lm}^{j,A}(r) = 4\pi \, N_j \; \omega_{lm}^{I_j^A J_j^A K_j^A} \; e^{-\alpha_j^A r^2} \; r^{L_j^A} \;, \tag{5.36}$$

где

$$\omega_{lm}^{IJK} = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{\Omega} \tilde{x}^I \tilde{y}^J \tilde{z}^K S_{lm}(\Omega) \, d\Omega, \qquad L_j^A = I_j^A + J_j^A + K_j^A \;. \tag{5.37}$$

Заметим, что $\omega_{lm}^{IJK} \neq 0$ только если $l \le I + J + K$.

Выведем теперь формулу для вычисления $R_{lm}^{j',B}(r)$:

$$R_{lm}^{j',B}(r) = N_{j'} \int\limits_{\Omega} \; x^{I_{j'}^B} y^{J_{j'}^B} (z - R_B)^{K_{j'}^B} \; e^{-\alpha_{j'}^B |\vec{r} - \vec{R}_B|^2} \; S_{lm}(\Omega) \; d\Omega \;. \tag{5.38}$$

Используем здесь следующие тождества:

$$\exp\left(-\alpha_{j'}^B |\, \vec{r} - \vec{R}_B|^2\right) \; = \exp\left(-\beta_B^{j'}\right) \; \exp\left(-\alpha_{j'}^B r^2\right) \; \exp\left(\vec{k}_B^{j'} \cdot \vec{r}\right) \;, \tag{5.39}$$

где

$$\beta_B^{j'} = \alpha_{j'}^B R_B^2, \qquad \vec{k}_B^{j'} = -2\alpha_{j'}^B \vec{R}_B \;, \tag{5.40}$$

$$\exp(\vec{k} \cdot \vec{r}) \;\; = \;\; 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} M_\lambda(kr) \sum_{u=-\lambda}^{\lambda} \; S_{\lambda u}(\Omega_{\vec{k}}) \; S_{\lambda u}(\Omega) \;. \tag{5.41}$$

В нашем случае $\vec{R}_B = R_B \, \vec{e}_z = (0, 0, R_B)$ и, следовательно, вектор $\vec{k}$ направлен по оси Z. Тогда выражение (5.41) можно упростить:

$$S_{\lambda u}(\Omega_{\vec{k}}) = \sqrt{\frac{2\lambda + 1}{4\pi}} \;\; \delta_{u0} \Longrightarrow \tag{5.42}$$

$$\exp(\vec{k} \cdot \vec{r}) \;\; = \;\; (4\pi)^{1/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} M_\lambda(kr) \sqrt{2\lambda + 1} \; S_{\lambda 0}(\Omega) \;. \tag{5.43}$$

Здесь $M_\lambda(x)$ — модифицированная функция Бесселя, которую можно представить в виде:

$$M_\lambda(x) = x^\lambda \; \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right]^\lambda \frac{\sinh x}{x} \;, \tag{5.44}$$

или

$$M_\lambda(x) = \sum_{m=0}^{\lambda} \frac{(\lambda+m)!}{m!\,(\lambda-m)!}\,\frac{(-1)^m}{(2x)^{m+1}}\left[e^x + (-1)^{\lambda+m+1}\,e^{-x}\right] . \qquad (5.45)$$

Кроме того, используем следующее равенство:

$$(z - R_B)^{K^B_{j'}} = \sum_{a=0}^{K^B_{j'}} \binom{K^B_{j'}}{a} (-R_B)^{K^B_{j'}-a}\ \tilde{z}^a\ r^a\ . \qquad (5.46)$$

Подставляя выражения (5.39), (5.43) и (5.46) в (5.38), получим окончательное выражение для функций $R^{j',B}_{lm}$:

$$R^{j',B}_{lm}(r)=(4\pi)^2 N_{j'} e^{-\beta^{j'}_B} \sum_{a=0}^{K^B_{j'}} \binom{K^B_{j'}}{a} (-R_B)^{K^B_{j'}-a}\ r^{I^B_{j'}+J^B_{j'}+a} \sum_{\lambda=\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} M_\lambda(k^{j'}_B r)\Omega^{I^B_{j'}J^B_{j'}a}_{\lambda,lm} . \qquad (5.47)$$

Здесь

$$\Omega^{IJK}_{\lambda,lm} = \sqrt{\frac{2\lambda+1}{4\pi}} \int_\Omega \frac{d\Omega}{4\pi}\ \tilde{x}^I \tilde{y}^J \tilde{z}^K\ S_{\lambda 0}(\Omega)\ S_{lm}(\Omega)\ . \qquad (5.48)$$

В формуле (5.47) изменились пределы суммирования по λ из-за того, что угловые интегралы $\Omega^{IJK}_{\lambda,lm}$ тождественно равны нулю при выходе λ за пределы $(\lambda_{min}, \lambda_{max})$:

$$\Omega^{IJK}_{\lambda,lm} \neq 0 \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} \max(l-I-J-K, 0) \leq \lambda \leq l+I+J+K, \\ (l+I+J+K-\lambda) \text{ — четно.} \end{cases} \qquad (5.49)$$

Тогда очевидно, что

$$\lambda_{max} = l + I^B_{j'} + J^B_{j'} + a, \qquad \bar{\lambda}_{min} = \max(l - I^B_{j'} - J^B_{j'} - a, 0)\ , \qquad (5.50)$$

$$\lambda_{min} = \begin{cases} \bar{\lambda}_{min}, & \bar{\lambda}_{min} + \lambda_{max} \text{ — четно ,} \\ \bar{\lambda}_{min} + 1, & \bar{\lambda}_{min} + \lambda_{max} \text{ — нечетно .} \end{cases} \qquad (5.51)$$

Таким образом, суммирование в (5.47) ограничено по λ сверху и снизу и выполняется с шагом 2.

Поведение МПО на границе

После выполнения процедуры переразложения МПО по одноцентровым функциям становится возможным вычисление констант из предыдущего параграфа. Действительно, выражение для констант $\widetilde{\Gamma}^i_{lm}$ теперь можно записать в наиболее простом виде. Для этого надо только подставить (5.25) в (5.13) и произвести интегрирование по угловым переменным:

$$\widetilde{\Gamma}^i_{lm} = R_C\ R^i_{lm}(R_C)\ . \tag{5.52}$$

То же самое можно сделать и для констант $\widetilde{\Pi}^i_{lm}$:

$$\widetilde{\Pi}^i_{lm} = \frac{\widetilde{\Gamma}^i_{lm}}{R_C} + R_C \cdot R'^i_{lm}(R_C)\ . \tag{5.53}$$

Однако, если для правой части уравнения (5.52) существуют явные выражения (5.28), (5.36) и (5.47), то для вычисления производной функции R^i_{lm} в точке $r = R_C$ нужно продифференцировать формулу (5.28), что можно сделать с использованием следующего свойства модифицированных функций Бесселя:

$$\frac{d}{dx} M_\lambda(x) = M_{\lambda+1}(x) + \frac{\lambda}{x}\ M_\lambda(x)\ . \tag{5.54}$$

После дифференцирования и подстановки $r = R_C$ получаем формулу для констант $\widetilde{\Pi}^i_{lm}$:

$$\begin{aligned}\widetilde{\Pi}^i_{lm} &= \sum_j\ C^A_{ij}\ R^{j,A}_{lm}(R_C)\ \Big[1+I^A_j+J^A_j+K^A_j-2\alpha^A_j R^2_C\Big] + (4\pi)^2 \sum_{j'} C^B_{ij'} \\ &\qquad N_{j'} e^{-\beta^{j'}_B} \sum_{a=0}^{K^B_{j'}} \binom{K^B_{j'}}{a} (-R_B)^{K^B_{j'}-a} R_C^{I^B_{j'}+J^B_{j'}+a} e^{-\alpha^A_{j'} R^2_C} \sum_{\lambda=\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Omega^{I^B_{j'} J^B_{j'} a}_{\lambda m} \\ &\qquad \Big\{ M_\lambda(k^{j'}_B R_C)[1+I^B_{j'}+J^B_{j'}+a-2\alpha^B_{j'} R^2_C+\lambda] + k^{j'}_B R_C M_{\lambda+1}(k^{j'}_B R_C) \Big\}\ .\end{aligned} \tag{5.55}$$

Скалярные произведения между МПО

Подставим (5.25) в (5.15). После интегрирования по угловым переменным получим формулу для вычисления скалярных произведений между молекулярными псевдоорбиталями в остовной области:

$$\widetilde{S}^<_{ij} = S^<_{ij} = \sum_{l=0}^{l_{max}}\ \sum_{m=-l}^{l} \int\limits_0^{R_C} R^i_{lm}(r) R^j_{lm}(r)\ r^2\, dr\ . \tag{5.56}$$

Скалярные произведения между остовными и валентными орбиталями

В этом пункте производится вывод формулы для вычисления скалярных произведений $\widetilde{S}^{>}_{ai}$ (5.24). Для этого снова выполним процедуру переразложения МПО (5.25) на центр A. После выполнения всех операций получаем следующие соотношения:

$$\widetilde{S}^{>}_{ai} = \sum_{j} C^{A}_{ij}\ N_j\ {}^{A}S^{>}_{aj} + \sum_{j'} C^{B}_{ij'}\ N_{j'}\ {}^{B}S^{>}_{aj'}\ , \tag{5.57}$$

где

$$\begin{aligned} {}^{A}S^{>}_{aj} &= 4\pi\ \omega^{I^A_j J^A_j K^A_j}_{lm} \int\limits_{R_C}^{\infty} R^{(0)}_{nl}(r)\ e^{-\alpha^A_j r^2}\ r^{L^A_j+1}\, dr\ , \\ {}^{B}S^{>}_{aj'} &= (4\pi)^2\, e^{-\beta^{j'}_B} \sum_{a=0}^{K^B_{j'}} \binom{K^B_{j'}}{a} (-R_B)^{K^B_{j'}-a}\ r^{I^B_{j'}+J^B_{j'}+a} \times \\ & \sum_{\lambda=\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Omega^{I^B_{j'} J^B_{j'} a}_{\lambda,lm}\ {}^{B}h^{>aj'}_{\lambda,I^B_{j'}+J^B_{j'}+a+1}\ , \end{aligned} \tag{5.58}$$

а

$${}^{B}h^{>aj'}_{\lambda,N} = \int\limits_{R_C}^{\infty} R^{(0)}_{nl}(r)\ M_\lambda(k^{j'}_B r)\ e^{-\alpha^B_{j'} r^2}\ r^N\ dr\ . \tag{5.59}$$

В уравнениях (5.58) мы сохранили обозначения (5.37), (5.40) и (5.48). Пределы суммирования по λ вычисляются по правилам (5.49).

Таким образом, мы вычислили все константы, необходимые для вариационного восстановления правильного поведения МО в остовной области.

О применимости одноцентрового разложения орбиталей

В этом пункте обсуждается вопрос о применимости одноцентрового разложения для вариационного восстановления правильной формы молекулярных орбиталей в остовной области тяжелого атома в молекуле [189]. В качестве молекулы рассматривается какой-либо двухатомный фторид.

В работе [93] (см. также раздел 5.1) был предложен простой способ вычисления ВФ в остовной области, однако точность подобных расчетов все же ограничена и не всегда может быть удовлетворительна для приложений. Рассматриваемый же в этом разделе метод [96] позволяет производить расчеты молекулярных орбиталей, вообще говоря, с любой требуемой точностью.

Представленные ниже результаты численных расчетов позволяют оценить точность метода в зависимости от размера остовной области и числа сферических гармоник, участвующих в расчете.

Молекулярные орбитали в валентной области тяжелого атома A могут быть с очень высокой точностью воспроизведены молекулярными псевдоорбиталями (5.3), получаемыми из расчета с использованием ЭПО. Однако, для вычисления констант, характеризующих поведение МПО на границе остовной и валентной областей ((5.13) и (5.14)) и скалярных произведений молекулярных псевдоорбиталей внутри остовной области (5.15), мы использовали ограниченное количество сферических гармоник $l = 0, \ldots, l_{max}$ (см. соотношение (5.25)), уменьшая при этом точность расчета отбрасыванием остальных членов разложения (5.25).

Очевидно, что слагаемое, связанное с атомом A (5.31), переразлагается с *абсолютной* точностью, то есть существует такое l^A_{max}, что все радиальные функции $R^{i,A}_{lm}(r)$ для $l > l^A_{max}$ равны нулю, причем легко убедиться в том, что l^A_{max} в точности равно максимальному собственному значению оператора электронного момента и, значит, не может быть больше 4 для остовных и валентных орбиталей. Таким образом, погрешность, вносимая в метод ограничением числа гармоник и связанная с одноцентровым разложением, целиком обуславливается переразложением на центр A атомных орбиталей атома B. (В работах [94, 95] такие члены вообще отбрасывались и учитывались только члены первого типа).

Исходя из вышесказанного, можно оценить точность метода на примере двухатомных молекул-фторидов, простым переразложением атомных орбиталей атома фтора, центрированных в точке $B = (0, 0, R_B)$ на центр $A = (0, 0, 0)$, где R_B — межатомное расстояние.

В качестве базиса для атомных орбиталей фтора использовался базис Дьюиджневелдта. В таблицах 5.1–5.3 представлены результаты переразложения трех орбиталей атома фтора — $1s$,$2s$ и $2p_Z$. При этом использовались следующие обозначения:

R_B — межатомное расстояние,

R_C — радиус сферы, включающей в себя остов атома A,

$\varphi_i^{Gauss}(\vec{r})$ — атомные орбитали фтора, вычисляемые в точке $\vec{r} = (0, 0, R_C)$,

$\varphi_i^{Reexp}(\vec{r}|L)$ — переразложенные до L-той гармоники атомные орбитали фтора, вычисляемые в точках $\vec{r} = (0, 0, R_C)$,

$D_{abs}(L)$ — абсолютная ошибка переразложения,

$D_{rel}(L)$ — относительная ошибка переразложения;

$$\begin{aligned}
\varphi_i^{Gauss}(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^{j_{max}} C_{ij}\, N_j\, (z - R_B)^{K_j}\; e^{-\alpha_j |\vec{r}-\vec{R}_B|^2} \;, \\
\varphi_i^{Reexp}(\vec{r}|L) &= \sum_{l=1}^{L} \sum_{m=-l}^{l} R^i_{lm}(r)\; S_{lm}(\Omega) \;, \\
D_{abs}(L) &= |\varphi_i^{Reexp}(\vec{r}|L) - \varphi_i^{Gauss}(\vec{r})| \;, \\
D_{rel}(L) &= \frac{|\varphi_i^{Reexp}(\vec{r}|L) - \varphi_i^{Gauss}(\vec{r})|}{|\varphi_i^{Gauss}(\vec{r})|} \;,
\end{aligned}$$

При этом

$$i = 1s, 2s, 2p_Z \;,$$

$$L = 0, \ldots, l_{max} = 7 \;,$$

$$R_B = 4.0 \text{ а.е.} \;,$$

$$R_C = \frac{R_B}{8}\;, \quad \frac{R_B}{4}\;, \quad \frac{R_B}{2}\;.$$

Сравнивая переразложенные функции $\varphi_i^{Reexp}(\vec{r}|L)$ для различных значений L и R_C с функциями $\varphi_i^{Gauss}(\vec{r})$, которые, очевидно, являются пределами при $L{\to}\infty$ для переразложенных функций, можно оценивать необходимое для нужной точности расчета число гармоник L для различных радиусов остовной области R_C.

Заметим, что относительная погрешность переразложения для точек остовной области, не лежащих на оси молекулы, но находящихся на одинаковом расстоянии R_C от центра A, получается еще меньше. Это позволяет рассчитывать на то, что при фиксировании L мы получим точность для одноцентровых разложений в целом (после усреднения по сфере $r{=}R_C$) более высокую, чем ту, что следует из таблиц 5.1–5.3.

5.2.2 Трансформация радиального базиса

Прежде чем перейти к выводу уравнений для нахождения варьируемых коэффициентов $C^{\,i}_{nlm}$, рассмотрим более подробно базис радиальных функций $\{R_{nl}(r)\}$.

Исходный набор, базисные функции $R^{(0)}_{nl}(r)$ которого предполагается брать из серии расчетов различных конфигураций атома A и его ионов, обозначим следующим образом:

$$\left\{\left\{\ R^{(0)}_{nl}(r)\ \right\}_{n=1}^{N_l}\right\}_{l=0}^{l_{max}}. \tag{5.60}$$

Сначала для каждого $l = 0, \ldots, l_{max}$ мы зафиксируем одну такую функцию $R^{(0)}_{b_l,l}(r)$, для которой $R^{(0)}_{b_l,l}(R_C) \neq 0$. С ее помощью сконструируем промежуточный линейно-независимый набор функций $\{R^{(1)}_{nl}(r)\}$:

$$\begin{aligned} &R^{(1)}_{1,l}(r) = R^{(0)}_{b_l,l}(r)\ /\ R^{(0)}_{b_l,l}(R_C)\ ; \\ &R^{(1)}_{n,l}(r) = R^{(0)}_{n',l}(r) - \frac{R^{(0)}_{n',l}(R_C)}{R^{(0)}_{b_l,l}(R_C)}\ R^{(0)}_{b_l,l}(r)\,, n'{\neq}b_l\,,\quad n{=}n'{+}1\,(\text{если } n'{<}b_l)\,, \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad n{=}n'\,(\text{если } n'{>}b_l)\,; \end{aligned} \tag{5.61}$$

Заметим, что из (5.61) следует, что

$$R^{(1)}_{1,l}(R_C) = 1 \ \text{ и } R^{(1)}_{n,l}(R_C) = 0 \quad (2 \leq n \leq N_l)\ .$$

Полностью повторим эту процедуру для всех поднаборов функций $\{\ R^{(1)}_{nl}(r)\ \}_{n=1}^{N_l}$ $(0 \leq l \leq l_{max})$, предварительно выбрав функции $R^{(1)}_{d_l,l}(r)$ с ненулевыми производными в точке $r = R_C$. В итоге мы получим новый набор функций:

$$\left\{\left\{\ R^{(2)}_{nl}(r)\ \right\}_{n=1}^{N_l}\right\}_{l=0}^{l_{max}},$$

где

$$R^{(2)}_{2,l}(r) = R^{(1)}_{d_l,l}(r) \,/\, R^{(1)}_{d_l,l}{}'(R_C)\,; \tag{5.62}$$

$$R^{(2)}_{n,l}(r) = R^{(1)}_{n',l}(r) - \frac{R^{(1)}_{n',l}{}'(R_C)}{R^{(1)}_{d_l,l}{}'(R_C)} R^{(1)}_{d_l,l}(r)\,,\ n'{\neq}d_l \quad \begin{array}{l} n = n'{+}1\ (1{<}n'{<}d_l)\,, \\ n = n'\ (n'{=}1\&n'{>}d_l)\,. \end{array}$$

В уравнениях (5.62) мы ввели обозначение

$$R^{(1)}_{n,l}{}'(R_C) \ \equiv \ \frac{d}{dr} R^{(1)}_{n,l}(r)\Big|_{r=R_C}\ .$$

Первые две функции для каждого l имеют следующие граничные условия:

$$\begin{array}{lcl} R^{(2)}_{1,l}(R_C) \ = \ 1\ , & R^{(2)}_{1,l}{}'(R_C) \ = \ 0\ ; \\ R^{(2)}_{2,l}(R_C) \ = \ 0\ , & R^{(2)}_{2,l}{}'(R_C) \ = \ 1\ ; \end{array} \tag{5.63}$$

а остальные функции будут, очевидно, равны нулю вместе со своими первыми производными в точке $r = R_C$:

$$R^{(2)}_{n,l}(R_C) \ = \ 0\ , \quad R^{(2)}_{n,l}{}'(R_C) \ = \ 0\ ; \tag{5.64}$$

где $n = 3, \ldots, N_l$.

Затем, для каждого $l = 0, \ldots, l_{max}$ мы можем ортогонализовать поднаборы $\left\{\ R^{(2)}_{nl}(r)\ \right\}_{n=3}^{N_l}$ внутри сферы с радиусом R_C (например, с помощью процедуры ортогонализации Грамма-Шмидта) и получить окончательный набор радиальных функций

$$\Big\{\{\ R_{nl}(r)\ \}_{n=3}^{N_l}\Big\}_{l=0}^{l_{max}}\ , \tag{5.65}$$

обладающих свойством ортонормированности внутри сферы с радиусом R_C:

$$\int\limits_0^{R_C} R^*_{nl}(r)\ R_{n'l}(r)\ dr \ = \ \delta_{n,n'} \quad (0 \le l \le l_{max};\ \ 3 \le n, n' \le N_l)\ . \tag{5.66}$$

Эти функции, очевидно, будут иметь те же граничные условия (5.64).

И, наконец, для каждого l мы сконструируем функции $R_{1,l}(r)$ и $R_{2,l}(r)$, ортогональные ко всем остальным функциям (5.66) с одним и тем же l по следующим формулам:

$$\begin{array}{l} R_{1,l}(r) = R^{(2)}_{1,l}(r) - \sum_{n=3}^{N_l} a^l_{1,n} R_{nl}(r)\ , \\ R_{2,l}(r) = R^{(2)}_{2,l}(r) - \sum_{n=3}^{N_l} a^l_{2,n} R_{nl}(r)\ ; \end{array} \tag{5.67}$$

где

$$\begin{array}{lcl} a^l_{1,n} & = & \int_0^{R_C} R_{nl}(r)\ R^{(2)}_{1,l}(r)\ dr\ , \\ a^l_{2,n} & = & \int_0^{R_C} R_{nl}(r)\ R^{(2)}_{2,l}(r)\ dr\ . \end{array} \tag{5.68}$$

Целью такой ортогонализации является минимизация нормы функций с $n = 1, 2$ при сохранении граничных условий (5.63) для новых базисных функций:

$$\begin{array}{lcl} R_{1,l}(R_C) & = & 1\ , \quad R'_{1,l}(R_C)\ =\ 0\ ; \\ R_{2,l}(R_C) & = & 0\ , \quad R'_{2,l}(R_C)\ =\ 1\ . \end{array} \tag{5.69}$$

После выполнения такой процедуры трансформации первоначального базисного набора (5.60), становится очевидным, что теперь граничные условия, накладываемые на внутренние части молекулярных орбиталей, (5.13) и (5.14), сводятся к фиксированию первых двух (для каждой пары l и m) коэффициентов $C^{\ i}_{nlm}$, , $n = 1, 2$:

$$\begin{array}{lcl} C^{\ i}_{1,lm} & = & \Gamma^i_{lm}\ , \\ C^{\ i}_{2,lm} & = & \Pi^i_{lm}\ ; \quad (0 \le l \le l_{max}\ ;\ -l \le m \le l)\ . \end{array} \tag{5.70}$$

И коль скоро с фиксацией этих коэффициентов мы добились удовлетворения граничных условий (5.13) и (5.14), то в дальнейшем они уже не должны варьироваться наряду с другими коэффициентами. Далее мы будем называть коэффициенты $C^{\ i}_{1,lm}$ и $C^{\ i}_{2,lm}$ неварьируемыми коэффициентами, а остальные — варьируемыми.

Блочная структура матрицы интегралов перекрывания базисных функций

Посмотрим теперь как будет выглядеть матрица интегралов перекрывания базисных функций $S_{A_1A_2} = \langle \Psi_{A_1} | \Psi_{A_2} \rangle$. Мы сконструировали такой базис, что эта матрица приобрела блочную структуру:

$$\begin{array}{lll} \langle \Psi_{nlm} | \Psi_{n'l'm'} \rangle & = \delta_{nn'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{mm'}\ , & n, n' \neq 1, 2\ , \\ \langle \Psi_{nlm} | \Psi_{n'l'm'} \rangle & = 0\ , & n \neq 1, 2\ \ n' = 1, 2\ , \\ \langle \Psi_{nlm} | \Psi_{n'l'm'} \rangle & = 0\ , & n = 1, 2\ \ n' \neq 1, 2\ , \\ \langle \Psi_{nlm} | \Psi_{n'l'm'} \rangle & \sim \delta_{ll'}\ \delta_{mm'}\ , & n = 1, 2\ \ n' = 1, 2\ , \end{array} \tag{5.71}$$

где матричные элементы последнего блока, вообще говоря, не равны нулю (при $l = l'$, $m = m'$) и должны быть вычислены на этапе трансформации радиального базиса.

5.2.3 Уравнения Хартри-Фока для остовных частей орбиталей

Вывод нелинейной системы уравнений

Рассмотрим выражение для энергии N-электронной одноконфигурационной ВФ молекулы AB с заполненными оболочками:

$$E[\varphi^M] \;=\; 2\sum_{i=1}^{N/2} h[\varphi_i^M,\;\varphi_i^M] \;+\; \sum_{i,j=1}^{N/2}\left(\,2J[\varphi_i^M,\;\varphi_j^M] \;-\; K[\varphi_i^M,\;\varphi_j^M]\,\right). \tag{5.72}$$

Здесь $\varphi_i^M(\vec{r})$ — молекулярные орбитали, $h[\varphi_i,\;\varphi_j]$ — одноэлектронные интегралы:

$$h[\varphi_i,\;\varphi_j] \;=\; \frac{1}{2}\int\limits_{r<\infty} d\vec{r}\left[\varphi_i(\vec{r})\,\widehat{h}(\vec{r})\,\varphi_j(\vec{r}) \;+\; \varphi_j(\vec{r})\,\widehat{h}(\vec{r})\,\varphi_i(\vec{r})\right]\;, \tag{5.73}$$

а $\widehat{h}(\vec{r})$ — оператор кинетической энергии и энергии взаимодействия электрона с ядрами A и B.

Запишем кулоновские и обменные члены в виде:

$$\begin{aligned} J[\varphi_i,\;\varphi_j] \;&=\; [\;\varphi_i,\;\varphi_i\;|\;\varphi_j,\;\varphi_j\;]\;,\\ K[\varphi_i,\;\varphi_j] \;&=\; [\;\varphi_i,\;\varphi_j\;|\;\varphi_i,\;\varphi_j\;]\;, \end{aligned} \tag{5.74}$$

где

$$[\varphi_i,\varphi_j|\varphi_k,\varphi_l] = \int\limits_{r<\infty} d\vec{r}\int\limits_{r'<\infty} d\vec{r}\,'\left[\varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r})\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\varphi_k(\vec{r}\,')\varphi_l(\vec{r}\,')\right]. \tag{5.75}$$

Необходимо отметить, что набор МО $\{\varphi_i^M(\vec{r})\}$ должен включать в себя остовные орбитали атома A, которые были исключены из расчета с использованием ЭПО и в качестве которых, как мы условились в начале данного раздела, будем в одноцентровом расчете использовать замороженные атомные орбитали.

Рассмотрим одноэлектронную часть функционала (5.72) в форме

$$\int\limits_{r<\infty} d\vec{r}\,[\;\dots\;] \;=\; \int\limits_{r\le R_C} d\vec{r}\,[\;\dots\;] \;+\; \int\limits_{r>R_C} d\vec{r}\,[\;\dots\;] \tag{5.76}$$

и двухэлектронную часть — в форме

$$\int\limits_{r<\infty} d\vec{r} \int\limits_{r'<\infty} d\vec{r}\,' \,[\,\ldots\,] \;=\; \int\limits_{r\le R_C} d\vec{r} \int\limits_{r'\le R_C} d\vec{r}\,' \,[\,\ldots\,] \;+$$
$$2\int\limits_{r\le R_C} d\vec{r} \int\limits_{r'>R_C} d\vec{r}\,' \,[\,\ldots\,] \;+\; \int\limits_{r>R_C} d\vec{r} \int\limits_{r'>R_C} d\vec{r}\,' \,[\,\ldots\,]\,. \qquad (5.77)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} A_1 &= \{n_1, l_1, m_1\}\,, \\ A_2 &= \{n_2, l_2, m_2\} \end{aligned} \qquad (5.78)$$

и т.п. Напишем уравнения Эйлера для функционала энергии (5.72), варьируя только внутренние части МО $\varphi_i^<$ по коэффициентам $C^i_{A_1}$. Очевидно, что в уравнения дадут ненулевой вклад только члены, которые содержат интегралы по остовной области ($r \le R_C$):

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4}\frac{dE[\varphi^M]}{dC^i_{A_1}} \;= \sum_{A_2} h[\Psi_{A_1},\ \Psi_{A_2}]\; C^i_{A_2} \;+ \\
&\sum_{A_2,A_3,A_4} \big(\, 2\;[\;\Psi_{A_1}, \Psi_{A_2} | \Psi_{A_3}, \Psi_{A_4}] \;-\; [\;\Psi_{A_1}, \Psi_{A_3} | \Psi_{A_2}, \Psi_{A_4}]\;\big) \times \\
&\left(\sum_j C^j_{A_3} C^j_{A_4}\right) C^i_{A_2} \;+ \qquad\qquad (5.79)\\
&\sum_{A_2}\sum_j \Big(\, 2\;\big[\;\Psi_{A_1}, \Psi_{A_2} | \varphi_j^>, \varphi_j^>\big]\;\; C^i_{A_2} - \;\big[\;\Psi_{A_1}, \Psi_{A_2} | \varphi_i^>, \varphi_j^>\big]\;\; C^j_{A_2}\;\Big) \;- \\
&\sum_j \lambda_{ij}\,\langle\;\Psi_{A_1} | \Psi_{A_2}\;\rangle\;\, C^j_{A_2} \;=\; 0\;.
\end{aligned}$$

Здесь $n_1 = 3, 4, \ldots, N_{l_1}$, так как вариация по фиксированным коэффициентам $n_1 = 1, 2$ всегда равна нулю.

Эту систему уравнений мы должны решать с дополнительными условиями (5.15), наложенными на скалярные произведения внутренних частей молекулярных орбиталей. Вместе с ними система (5.79) представляет собой полную систему уравнений для коэффициентов $C^i_{A_1}$ и множителей Лагранжа λ_{ij}.

Матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия

Рассмотрим более подробно двухэлектронные матричные элементы из четвертой строки уравнений (5.79), используя стандартное разложение для ядра оператора кулоновского взаимодействия в случае $r < r'$:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \;=\; \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1}\, \frac{r^l}{(r')^{l+1}} \sum_{m=-l}^{l} S_{lm}(\Omega)\; S_{lm}(\Omega')\ , \qquad (5.80)$$

$$\begin{aligned}
&\left[\ \Psi_{A_1},\ \Psi_{A_2} \mid \varphi_i^{>},\ \varphi_j^{>}\ \right] \;= \\
&\int\limits_{r\le R_C} d\vec{r} \int\limits_{r'>R_C} d\vec{r}\,' \left[\ \Psi_{A_1}(\vec{r})\ \Psi_{A_2}(\vec{r})\ \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\ \varphi_i^M(\vec{r}\,')\ \varphi_j^M(\vec{r}\,')\ \right] \;= \\
&\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \int\limits_{\Omega}\int\limits_{r\le R_C} \Psi_{A_1}(r,\Omega) \left[h_{lm}^{ij}\ r^l\ S_{lm}(\Omega)\right] \Psi_{A_2}(r,\Omega)\, r^2 dr d\Omega\,, \qquad (5.81)
\end{aligned}$$

где мы ввели обозначения:

$$\begin{aligned}
h_{lm}^{ij} \;&=\; \frac{4\pi}{2l+1} \int\limits_{\Omega}\int\limits_{r>R_C} \varphi_i^M(\vec{r})\ \varphi_j^M(\vec{r})\ \frac{1}{r^{l+1}} S_{lm}(\Omega)\ r^2\, dr d\Omega \;= \\
\tilde{h}_{lm}^{ij} \;&=\; \frac{4\pi}{2l+1} \int\limits_{\Omega}\int\limits_{r>R_C} \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r})\ \widetilde{\varphi}_j^M(\vec{r})\ \frac{1}{r^{l+1}} S_{lm}(\Omega)\ r^2\, dr d\Omega\ . \qquad (5.82)
\end{aligned}$$

Таким образом, для того чтобы рассчитать матричные элементы (5.81) нам надо вычислить константы межэлектронного взаимодействия $\tilde{h}_{lm}^{ij}$ (что мы сделаем в следующем параграфе). Но сначала перепишем систему уравнений (5.79) в более удобном виде.

Матричная форма записи уравнений ХФ

Введем ряд обозначений:

$$\begin{aligned}
(A_1A_2|A_3A_4) \;&=\; 2[\Psi_{A_1}\Psi_{A_2}|\Psi_{A_3}\Psi_{A_4}] - [\Psi_{A_1}\Psi_{A_3}|\Psi_{A_2}\Psi_{A_4}]\ , \\
h_{A_1A_2} \;&=\; h\left[\Psi_{A_1},\Psi_{A_2}\right]\ , \qquad (5.83) \\
h_{A_1A_2}^{ij} \;&=\; \left[\Psi_{A_1}\Psi_{A_2}|\varphi_i^{>}\varphi_j^{>}\right]\ ,
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\check{\gamma}^{A_1A_2} &= \left\{(A_1A_2|A_3A_4)\right\}_{A_3,A_4} \text{ — матрицы двухэлектронных интегралов;} \\
\check{S} &= \left\{S_{A_1A_2}\right\} \text{ — матрица интегралов перекрывания базисных функций;} \\
\check{h} &= \left\{h_{A_1A_2}\right\} \text{ — матрица одноэлектронных интегралов;} \\
\check{h}^{ij} &= \left\{h^{ij}_{A_1A_2}\right\} \text{ — матрицы матр. элементов межэлектронного взаимодействия;} \\
\vec{C}_i &= \left\{C^i_{A_1}\right\} \text{ — вектора состояний.}
\end{aligned} \tag{5.84}
$$

Из этих матриц и векторов сконструируем матрицу:

$$
\check{G} = \left\{G_{A_1A_2}\right\}, \tag{5.85}
$$

матричные элементы которой задаются следующей формулой:

$$
G_{A_1A_2} = \sum_j \vec{C}_j \ \check{\gamma}^{A_1A_2} \ \vec{C}_j = \sum_{j,A_3,A_4} C^j_{A_3} \ C^j_{A_4} \ (A_1A_2|A_3A_4) \ . \tag{5.86}
$$

Тогда систему уравнений (5.79) можно записать в компактном виде:

$$
\left(\check{h} + \check{G}\right) \ \vec{C}_i = \sum_j \left(\lambda_{ij}\check{S} + \check{h}^{ij}\right) \ \vec{C}_j - \left(2\sum_j \check{h}^{jj}\right) \vec{C}_i \tag{5.87}
$$

или, вводя обозначение

$$
\check{F} = \check{h} + \check{G} + 2\sum_j \check{h}^{jj} \ , \tag{5.88}
$$

в виде, максимально приближенном к стандартной системе уравнений ХФ:

$$
\check{F} \ \vec{C}_i = \sum_j \left(\lambda_{ij}\check{S} + \check{h}^{ij}\right) \ \vec{C}_j \ . \tag{5.89}
$$

И, наконец, перепишем дополнительные условия (5.15). В наших обозначениях они будут выглядеть следующим образом:

$$
\vec{C}_i\check{S}\vec{C}_j = S^{<}_{ij} \ . \tag{5.90}
$$

5.2.4 Переразложение внешних вкладов от кулоновского и обменного молекулярных взаимодействий

Взаимодействие между валентными электронами

Константы межэлектронного взаимодействия задаются формулой (5.82). Подставим в нее молекулярные псевдоорбитали, представленные в виде линейных комбинаций гауссиан:

$$\tilde{\varphi}_i^M(\vec{r}) = \sum_I C_{iI}^A\, g_I^A(\vec{r}) + \sum_J C_{iJ}^B\, g_J^B(\vec{r})\ . \tag{5.91}$$

Тогда, после обозначения

$$^{CD}\tilde{h}_{lm}^{ij} \equiv \frac{4\pi}{2l+1} \int\limits_{\Omega} \int\limits_{R_C}^{\infty} g_i^C(\vec{r}) g_j^D(\vec{r}) \frac{1}{r^{l+1}}\, S_{lm}(\Omega)\, r^2\, dr\, d\Omega\ , \qquad C, D \equiv A, B \tag{5.92}$$

получаем формулу для вычисления констант межэлектронного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \tilde{h}_{lm}^{ij} &= \sum_{I,J} C_{iI}^A\, C_{jJ}^A\ {}^{AA}\tilde{h}_{lm}^{IJ} + \sum_{K,N} C_{iK}^B\, C_{jN}^B\ {}^{BB}\tilde{h}_{lm}^{KN} \\ &+ \sum_{I,N} C_{iI}^A\, C_{jN}^B\ {}^{AB}\tilde{h}_{lm}^{IN} + \sum_{K,J} C_{iK}^B\, C_{jJ}^A\ {}^{BA}\tilde{h}_{lm}^{KJ}\ . \end{aligned} \tag{5.93}$$

После проведения процедуры переразложения аналогичной той, что мы выполнили в параграфе 5.2.1, получим формулы для четырех наборов констант $^{CD}\tilde{h}_{lm}^{ij}$:

$$\begin{aligned} {}^{BB}\tilde{h}_{lm}^{ij} &= \frac{(4\pi)^3}{2l+1} N_i\, N_j \sum_{a=0}^{K_i^B} \sum_{b=0}^{K_j^B} \binom{K_i^B}{a} \binom{K_j^B}{b} (-R_B)^{K_i^B+K_j^B-a-b}\ \tilde{h}_{lm}^{BB}\ , \\ {}^{AB}\tilde{h}_{lm}^{ij} &= \frac{(4\pi)^3}{2l+1} N_i\, N_j \sum_{a=0}^{K_j^B} \binom{K_j^B}{a} (-R_B)^{K_j^B-a}\ \tilde{h}_{lm}^{AB}\ , \\ {}^{BA}\tilde{h}_{lm}^{ij} &= \frac{(4\pi)^3}{2l+1} N_i\, N_j \sum_{a=0}^{K_i^B} \binom{K_i^B}{a} (-R_B)^{K_i^B-a}\ \tilde{h}_{lm}^{BA}\ , \\ {}^{AA}\tilde{h}_{lm}^{ij} &= \frac{(4\pi)^2}{2l+1} N_i\, N_j\ \omega_{lm}^{I^{AA} J^{AA} K^{AA}}\ A_{N_{AA}}(\alpha_{AA})\ , \end{aligned} \tag{5.94}$$

где

$$I^{CD} = I_i^C + I_j^D; \qquad J^{CD} = J_i^C + J_j^D; \qquad \alpha_{CD} = \alpha_i^C + \alpha_j^D\ ; \tag{5.95}$$

$$N_{CD} = I^{CD} + J^{CD} + K^{CD} + 1 - l \ ; \tag{5.96}$$

$$\begin{array}{llllll} K^{BB} & = a + b, & \beta_{BB} & \equiv \alpha_{BB} R_B^2, & k_{BB} & \equiv 2R_B \, \alpha_{BB} \ , \\ K^{AB} & = K_i^A + a, & \beta_{AB} & \equiv \alpha_j^B R_B^2, & k_{AB} & \equiv 2R_B \, \alpha_j^B \ , \\ K^{BA} & = K_j^A + a, & \beta_{BA} & \equiv \alpha_i^B R_B^2, & k_{BA} & \equiv 2R_B \, \alpha_i^B \ , \\ K^{AA} & = K_i^A + K_j^A, & & & & \end{array} \tag{5.97}$$

$$\tilde{h}_{lm}^{CD} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Omega_{\lambda,lm}^{I^{CD} J^{CD} K^{CD}} Q_\lambda^{N_{CD}}(k_{CD}, \alpha_{CD}; \beta_{CD}) \ , \tag{5.98}$$

$$A_N(\alpha) \equiv \int\limits_{R_C}^{\infty} r^N e^{-\alpha r^2} \, dr, \ \ N \geq 0, \ \ Q_\lambda^N(k, \alpha; \beta) \equiv e^{-\beta} \int\limits_{R_C}^{\infty} r^N e^{-\alpha r^2} \, M_\lambda(kr) \, dr \ . \tag{5.99}$$

Взаимодействие между остовными электронами

Выражение для остовной орбитали имеет вид:

$$\varphi_a^M(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}^{(0)}(r) S_{lm}(\Omega) \ , \tag{5.100}$$

где $a = (n, l, m)$ и $a = 1, \ldots, a_{max}$. В нашем случае константы меж-электронного взаимодействия задаются формулой:

$$h_{lm}^{ab} = \frac{4\pi}{2l+1} \int\limits_{\Omega} \int\limits_{R_C}^{\infty} \varphi_a^M(\vec{r}) \ \varphi_b^M(\vec{r}) \tfrac{1}{r^{l+1}} \, S_{lm}(\Omega) \, r^2 \, dr \, d\Omega \ . \tag{5.101}$$

Подставим сюда выражение для остовных орбиталей:

$$h_{lm}^{ab} = \frac{4\pi}{2l+1} \Omega_{m_a m_b m}^{\ l_a \ l_b \ l} \int\limits_{R_C}^{\infty} R_{n_a l_a}^{(0)}(r) R_{n_b l_b}^{(0)}(r) \frac{dr}{r^{l+1}} \ . \tag{5.102}$$

Заметим, что по правилу треугольника $0 \leq l \leq l_a + l_b$, для всех остальных l константы $h_{lm}^{ab} = 0$.

Взаимодействие остовных и валентных электронов

Для того, чтобы учесть взаимодействие между остовными и валентными электронами, необходимо вычислить следующие константы:

$$\tilde{h}_{lm}^{ia} = \frac{4\pi}{2l+1} \int\limits_{\Omega} \int\limits_{R_C}^{\infty} \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r}) \ \varphi_a^M(\vec{r}) \tfrac{1}{r^{l+1}} \, S_{lm}(\Omega) \, r^2 \, dr \, d\Omega \ . \tag{5.103}$$

Знак тильды указывает на то, что вместо молекулярных орбиталей φ_i^M в интегралы подставляются молекулярные псевдоорбитали $\widetilde{\varphi}_i^M$, что является хорошим приближением во внешней области $r > R_C$. Подставляя сюда выражения для $\widetilde{\varphi}_i^M$ и φ_a^M , а затем применяя процедуру переразложения на центр A, получим формулу для вычисления констант $\tilde{h}_{lm}^{ia}$:

$$\tilde{h}_{lm}^{ia} = \sum_I C_{iI}^A \ {}^A h_{lm}^{aI} + \sum_J C_{iJ}^B \ {}^B h_{lm}^{aJ} \ , \tag{5.104}$$

где

$$\begin{aligned} {}^A h_{lm}^{aj} &= \frac{(4\pi)^2}{2l+1} N_j \ \left(\sum_{l_j=0}^{L_j^A} \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} \ \omega_{l_j m_j}^{I_j^A J_j^A K_j^A} \Omega_{m_j m_a m}^{\,l_j \ l_a \ l} \right) {}^A h_l^{aj} \ , \\ {}^B h_{lm}^{aj} &= \frac{(4\pi)^{5/2}}{2l+1} N_j \ e^{-\beta_B^j} \sum_{b=0}^{K_j^B} \binom{K_j^B}{b} (-R_B)^{K_j^B - b} \times \\ & \sum_{\lambda=0}^{\infty} \Omega_{l_a m_a, l_j m_j, \lambda 0}^{I_j^B J_j^B b} \ {}^B h_{\lambda, I_j^B + J_j^B + b + 2 - l}^{aj} \ , \end{aligned} \tag{5.105}$$

$$\begin{aligned} {}^A h_l^{aj} &= \int_{R_C}^{\infty} R_{n_a l_a}^{(0)}(r) \ e^{-\alpha_j^A r^2} r^{L_j^A - l + 2} \, dr \ , \\ {}^B h_{\lambda N}^{aj} &= \sqrt{2\lambda + 1} \int_{R_C}^{\infty} R_{n_a l_a}^{(0)}(r) e^{-\alpha_j^B r^2} M_\lambda(2 R_B \alpha_j^B r) \, r^N \, dr \ , \end{aligned} \tag{5.106}$$

$$\begin{aligned} \Omega_{l_1 m_1, l_2 m_2, l_3 m_3}^{IJK} &= \sum_{l=0}^{I+J+K} \sum_{m=-l}^{l} \omega_{lm}^{IJK} \Omega_{m_1 m_2 m_3 m}^{\,l_1 \ l_2 \ l_3 \ l} \ , \\ \Omega_{m_1 m_2 m_3 m}^{\,l_1 \ l_2 \ l_3 \ l} &= \int_{\Omega} S_{l_1 m_1}(\Omega) S_{l_2 m_2}(\Omega) S_{l_3 m_3}(\Omega) S_{lm}(\Omega) \, d\Omega \ , \end{aligned} \tag{5.107}$$

$$L_j^A = I_j^A + J_j^A + K_j^A \ , \qquad \qquad \beta_B^j = \alpha_j^B R_B^2 \ . \tag{5.108}$$

5.2.5 Особенности релятивистского восстановления одноэлектронных функций

Даже если в валентной области ВФ и валентные свойства молекулы хорошо описывается нерелятивистским приближением, восстановление в остовной области и расчет остовных свойств часто необходимо выполнять с учетом релятивистских эффектов. Это, в частности, имеет место в случае эффектов несохранения P,T-четности, которые имеют сугубо релятивистское происхождение [1]. Наиболее естественный способ перейти к релятивистскому ВОЦВ — это использовать на первом этапе расчета электронной структуры двухкомпонентные псевдоволновые функции и релятивистские варианты согласованного по форме ЭПО или ОРЭПО [45, 59, 85], добавляемые к гамильтониану нерелятивистского типа и учитывающие как скалярно-релятивистские эффекты, так и спин-орбитальное взаимодействие.

Таким образом, нужно заменить атомные базисные гауссовы функции (орбитали) в ур. (5.5) базисными двухкомпонентными спинорами

$$G(\gamma_n, \alpha_n; l, j, \pm m; \mathbf{r}) \ = \ r^{\gamma_n} \exp(-\alpha_n r^2) \ \chi_{lj,\pm m}(\Omega) \ , \tag{5.109}$$

где спин-угловой множитель определяется выражением

$$\chi_{ljm}(\Omega) \ = \ \left[\begin{array}{c} C(l \ \frac{1}{2} \ j; \ m-\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}) Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\Omega) \\ C(l \ \frac{1}{2} \ j; \ m+\frac{1}{2}, \ -\frac{1}{2}) Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\Omega) \end{array} \right] . \tag{5.110}$$

В ур. (5.110) $C(l \ \frac{1}{2} \ j; \ m\mp\frac{1}{2}, \ \pm\frac{1}{2})$ — коэффициенты Клебша-Гордана, $j = l \pm \frac{1}{2}$ и $m = -j, -j+1, \ldots j$. Спинорное представление в выражениях (5.109) и (5.110) вполне подходит для описания линейных молекул, для которых числа m являются симметрийными индексами.

В главах 1–3 рассматривались способы исключения малых компонент из явного рассмотрения в расчетах. В частности, показано, что псевдоспиноры в ОРЭПО расчетах состояний системы, отличных от состояния, используемого при генерации ОРЭПО, с очень высокой точностью воспроизводят большие компоненты исходных четырехкомпонентных спиноров. Известно (и также подтверждено в расчетах нашей группы), что в валентной области для определения малых компонент молекулярных биспиноров в целом, а не только их базисных функций, с очень высокой степенью точности может быть применено условие кинетического баланса (см. раздел 1.2 для используемых обозначений, [98–101] и ссылки):

$$\widetilde{\varphi}_i^M(r,\Omega) = \begin{pmatrix} 1 \\ (2c)^{-1}(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}}) \end{pmatrix} \times \left[\sum_{n,l,j,m} \tilde{c}^A_{i,nljm}\ g^A_{nljm}(\mathbf{r}) + \sum_{n',l,j,m} \tilde{c}^B_{i,n'ljm}\ g^B_{n'ljm}(\mathbf{r}) \right] . \tag{5.111}$$

Это приближение, естественно, нарушается вблизи ядра у легких и во внутренней остовной области тяжелых элементов. Во внешней же остовной области для малых компонент при необходимости можно использовать более точные выражения для малых компонент, которые, в частности, представлены в разделе 1.3. Учитывая пренебрежимую малость вклада в нормировку биспиноров от валентных частей малых компонент, можно использовать псевдоспиноры двухкомпонентного приближения ОРЭПО для генерации малых компонент посредством выражения (5.111). (В противном случае может потребоваться "четырехкомпонентное" приближение ОРЭПО со сглаженными в остове биспинорами, в котором малые компоненты четырехкомпонентных псевдоспиноров учитываются в расчете явным образом. При этом, однако, заметно усложняется вычисление двухэлектронных интегралов и их использование в последующих расчетах.)

Итак, в задаче релятивистского вариационного восстановления вместо орбиталей $\varphi_i^<(\vec{r})$ и $\varphi_i^>(\vec{r})$ в выражениях (5.8) и (5.9) следует использовать четырехкомпонентные спиноры в виде линейной комбинации (5.10) атомных базисных биспиноров в остовной области и восстановленных с использованием выражения (5.111) молекулярных биспиноров в валентной области соответственно. При этом радиус области вариационного восстановления, R_C, должен быть достаточно большим, чтобы все прямые релятивистские взаимодействия, погрешности перенормировки и т.п. в области $r>R_C$ были пренебрежимы и при этом разложение по сферическим гармоникам в области $r\le R_C$ (см., например, таблицы 5.1–5.3) было бы не слишком длинным. Наиболее естественным выбором для R_C является радиус внешних остовных оболочек (он по меньшей мере должен быть не меньше расстояния до второго радиального узла для s-оболочек).

Внутренние части восстановленных молекулярных биспиноров запишем в виде

$$\varphi_i^{<}(r,\Omega) \;\cong\; \begin{pmatrix} \sum_{n\kappa m} C^{L\;i}_{n\kappa m}\psi^{L}_{n\kappa m}(r,\Omega) \\ \sum_{n\kappa m} C^{S\;i}_{n\kappa m}\psi^{S}_{n\kappa m}(r,\Omega) \end{pmatrix} \tag{5.112}$$

вместо разложения (5.10). В выражении (5.112) большие и малые компоненты четырехкомпонентных спиноров помечены индексами L и S, а релятивистское квантовое число κ задается выражением

$$\kappa \;=\; l(l+1) \;-\; (j+\frac{1}{2})^{2} \;.$$

Условие кинетического баланса в рассматриваемом случае может быть записано как

$$\psi^{S}_{n\kappa m}(r,\Omega) \;=\; (2c)^{-1}(\vec{\sigma}\cdot\vec{\mathbf{p}})\;\psi^{L}_{n\kappa m}(r,\Omega)\;. \tag{5.113}$$

С учетом представления для больших и малых атомных компонент базисных биспиноров

$$\begin{aligned} \psi^{L}_{n\kappa m}(r,\Omega) \;&=\; r^{-1}\,P_{n\kappa}(r)\;\chi_{\kappa m}(\Omega)\;, \\ \psi^{S}_{n\kappa m}(r,\Omega) \;&=\; ir^{-1}\,Q_{n\kappa}(r)\;\chi_{-\kappa m}(\Omega)\;, \end{aligned} \tag{5.114}$$

где спин-угловые множители определяются аналогично ур. (5.110) (более детально выражения для молекулярных биспиноров рассматриваются, например, в работе [190]), выражение (5.113) сводится к соотношению между радиальными частями больших и малых компонент:

$$Q_{n\kappa}(r) \;=\; N^{S}_{n\kappa}(\frac{d}{dr}+\frac{\kappa}{r})\;P_{n\kappa}(r)\;, \tag{5.115}$$

где $N^{S}_{n\kappa}$ — нормировочный множитель для рассматриваемой малой компоненты.

Подобно $R_{nl}(r)$ в нерелятивистском случае, могут быть сконструированы и радиальные базисные функции $P_{n\kappa}(r)$ для больших компонент, т.е. коэффициенты $C^{L\;i}_{1,\kappa m}$ и $C^{L\;i}_{2,\kappa m}$ могут быть зафиксированы с использованием граничных условий. Коэффициенты $C^{S\;i}_{1,\kappa m}$ и $C^{S\;i}_{2,\kappa m}$ перед малыми компонентами базисных биспиноров должны быть равны соответствующим коэффициентам больших компонент в соответствии с условием кинетического баланса. Все другие коэффициенты у малых компонент являются варьируемыми параметрами.

Достоинством представления (5.114) для базисных спиноров является простота его использования в процедуре восстановления, которая, в отличие от исходного молекулярного расчета, является задачей атомного типа при вычислении матричных элементов одноэлектронных и двухэлектронных взаимодействий. При (О)РЭПО расчете молекулы с последующиим восстановлением электронной структуры в остовах тяжелых элементов требуется много меньшие вычислительные ресурсы, хотя базисные фунции при восстановлении могут быть конечноразностными (для достижения более высокой точности), и наиболее простым образом могут быть учтены, например, модель ядра Ферми, брейтовские и другие квантово-электродинамические эффекты.

5.2.6 Возможные физические применения

Предложенная схема ВОЦВ может быть использована для генерации остовных частей молекулярных спиноров (орбиталей) вместо использования эквивалентных базисов в схеме НОЦВ, поскольку молекулярные псевдоорбитали, как правило, строятся в УРЭП/ССП расчете рассматриваемой молекулы (т.е. без учета эффективного СО взаимодействия), а переразложение молекулярных псевдоорбиталей по атомным одноцентровым псевдоспинорам в релятивистском случае ограничено по точности, как это было получено в наших ОРЭПО/РСК/НОЦВ расчетах молекулы TlF (см. ниже).

Все же наиболее интересным направлением развития двухшагового метода является возможность “разбить” расчет *корреляционной* структуры всей молекулы на два последовательных корреляционных расчета — сначала в валентной области, а затем в остовной. Корреляционные эффекты в валентной и внешней остовной областях (т.е. не только валентные части молекулярных орбиталей, но и коэффициенты наложения конфигураций) с высокой точностью могут быть вычислены, например, в рамках метода ОРЭПО/РСК. После чего корреляционные эффекты во внутренней остовной и внешней остовной областях следует учесть на стадии одноцентрового разложения методом ДК(Б)/РСК (или, возможно, каким-либо другим корреляционным методом). Причем, увеличивая радиус области одноцентрового разложения, можно учесть корреляционные эффекты в промежуточной (в нашем случае — внешней остовной) области с требуемой точностью.

Если вычислительные издержки расчетов в валентной и остовной областях в двухшаговом расчете, грубо говоря, складываются, то в обычном одношаговом расчете они имеют мультипликативный характер.

5.3 Двухшаговый расчет свойств. Эффекты несохранения P,T-четности и сверхтонкая структура в молекулах

Для вычисления одноэлектронных остовных свойств в схеме НОЦВ достаточно вычислить редуцированную матрицу плотности, $\{\widetilde{D_{pq}}\}$, после молекулярного расчета в приближении РЭПО на базисе атомных псевдоспиноров, в то время как матричные элементы $\{X^K_{pq}\}$ оператора какого-либо свойства сверхтонкая структура, эффекты несохранения P,T-четностии др.), $\{\mathbf{X}^K\}$, следует вычислять в эквивалентном базисе атомных четырехкомпонентных спиноров. Тогда ожидаемое значение для физической величины вычисляется как

$$\langle \mathbf{X}^K \rangle \ = \ \sum_{pq} \widetilde{D_{pq}} X^K_{pq} \ . \tag{5.116}$$

При этом, если молекулярные расчеты выполняются с корреляционным (О)РЭПО (см. раздел 3.5), то в качестве $\mathbf{X}$ следует использовать "эффективный оператор" (см. [191]) для данного свойства, в котором те же самые корреляции с ИО электронами должны быть учтены, что и при построении корреляционного (О)РЭПО. Более того, учет корреляций с ИО электронами обычно существенно более важен для расчета остовных свойств, и техника эффективных операторов для них может быть успешно применена даже если в молекулярном расчете используется обычный (О)РЭПО. Иными словами, учет корреляций с ИО электронами в этом случае будет осуществляться только на стадии восстановления правильной электронной структуры в остовах тяжелых элементов.

Рассмотрим алгоритм расчета средних значений одноэлектронного оператора $\mathbf{X}(\vec{r})$ в общем случае. Он состоит из трех этапов:

- расчет на всём пространстве матричного элемента оператора (в обкладках которого стоят представленные в виде линейных комбинаций гауссовых функций молекулярные псевдоорбитали) с помощью программного пакета для молекулярных (Р)ЭПО расчетов (заметим, однако, что оператор $\mathbf{X}$ может по разному записываться в расчетах с исходным и (Р)ЭПО гамильтонианами),

$$\widetilde{\langle \mathbf{X} \rangle} \;=\; \sum_i \int\limits_{r<\infty} \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r})\; \mathbf{X}(\vec{r})\; \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r})\; d\vec{r}\ ; \tag{5.117}$$

- расчет внутренней части матричного элемента оператора с теми же самыми молекулярными псевдоорбиталями при помощи одноцентрового пакета программ,

$$\widetilde{\langle \mathbf{X} \rangle}^{<} \;=\; \sum_i \int\limits_{r<R_C} \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r})\; \widehat{\mathbf{X}}(\vec{r})\; \widetilde{\varphi}_i^M(\vec{r})\; d\vec{r}\ ; \tag{5.118}$$

- расчет внутренней части матричного элемента оператора с восстановленными молекулярными орбиталями при использовании того же одноцентрового пакета программ,

$$\langle \mathbf{X} \rangle^{<} \;=\; \sum_i \int\limits_{r<R_C} \varphi_i^{<}(\vec{r})\; \widehat{\mathbf{X}}(\vec{r})\; \varphi_i^{<}(\vec{r})\; d\vec{r}\ . \tag{5.119}$$

Тогда искомый матричный элемент $\langle \mathbf{X} \rangle$ оператора $\mathbf{X}(\vec{r})$ записывается в виде:

$$\langle \mathbf{X} \rangle \;=\; \widetilde{\langle \mathbf{X} \rangle} \;-\; \widetilde{\langle \mathbf{X} \rangle}^{<} \;+\; \langle \mathbf{X} \rangle^{<}\ . \tag{5.120}$$

Эта процедура, естественно, может быть упрощена для некоторых классов операторов $\widehat{\mathbf{X}}(\vec{r})$. Например, средние значения операторов валентных свойств (операторов дипольного и других мультипольных моментов и т.п.) можно вычислять с хорошей точностью и без учета внутренних частей матричных элементов (5.118), (5.119). Но для расчета средних значений сингулярных на ядре операторов (P- и P,T-нечетных операторов взаимодействия электронов и ядер, постоянных сверхтонкой структуры и др.) достаточно учесть только внутренние части матричных элементов (5.119) этих операторов на восстановленных функциях $\varphi_i^<(\vec{r})$, а остальными членами ((5.117) и (5.118)) можно пренебречь, как это делалось нами при использовании схемы НОЦВ (5.116) в расчетах, рассмотренных ниже.

Для двухэлектронных свойств требуются более сложные вычисления, в общем случае мы должны учитывать ур. (5.49). Вычисление одноэлектронных (орбитальных) энергий валентных состояний или других энергетических свойств молекул — особый случай, поскольку одноэлектронные части гамильтонианов для молекул (с (Р)ЭПО) и для атомных остовов различны. В таких случаях следует использовать (Р)ЭПО гамильтонианы в ур. (5.117) и (5.118).

Первые двухшаговые расчеты параметров P,T-нечетного спин-вращательного гамильтониана молекулы-радикала PbF были выполнены нами 17 лет назад [93, 94]. До того был выполнен только нерелятивистский расчет молекулы TlF с последующим релятивистским масштабированием (в которых получено четырехкратное занижение вычисленных P,T-нечетных свойств по сравнению с аналогичными релятивистскими расчетами, впервые выполненными только в 1997 г. Расчеты молекул PbF и HgF в работе [95] сначала выполнялись с усредненной по спину частью РЭПО, после чего учитывался вклад от спин-орбитального взаимодействия с использованием метода, предложенного в работе [192].

Затем нами был выполнен расчет остовных свойств молекул YbF [10], BaF [11], снова YbF [12] и, наконец, TlF [9]. В настоящее время нашей группой завершается выполнение прецизионного расчета P,T-нечетных свойств метастабильного состояния молекулы PbO и планируется расчет остовных свойств молекулы HgH в связи с потребностями эксперимента.

Рассмотрим более подробно только последние серии двухшаговых расчетов, в которых учет электронной корреляции выполнялся в рамках ТВ2/КВ (для BaF и YbF) и РСК (для TlF). В этих исследованиях достигнута наилучшая на сегодняшний день точность расчета постоянных сверхтонкой структуры и эффектов несохранения P,T-четности для молекул с тяжелыми атомами.

5.3.1 Расчет параметров спин-вращательного гамильтониана молекул BaF и YbF

Эффективный гамильтониан. Молекулярные спин-вращательные степени свободы BaF и YbF для изотопов ^{137}Ba и ^{171}Yb с ядерным спином $I{=}\frac{1}{2}$ описываются гамильтонианом [2, 94, 95]

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{\rm sr} &= B\vec{\mathbf{N}}^2+\gamma\vec{\mathbf{S}}\vec{\mathbf{N}}-D_e\vec{n}\vec{E}+\vec{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{A}}\vec{\mathbf{I}}\\ &+ W_{\rm A}k_{\rm A}\vec{\lambda}{\times}\vec{\mathbf{S}}\cdot\vec{\mathbf{I}}+(W_{\rm S}k_{\rm S}+W_d d_{\rm e})\vec{\mathbf{S}}\vec{\lambda}\ , \end{aligned} \tag{5.121}$$

где $\vec{\mathbf{N}}$ — вращательный угловой момент, B — вращательная постоянная, $\vec{\mathbf{S}}$ — эффективный спин электрона [2], $\vec{\mathbf{I}}$ — спин ядра ^{171}Yb (^{137}Ba), $\vec{\lambda}$ — единичный вектор, направленный вдоль молекулярной оси от тяжелого ядра ко фтору. Постоянная спинового удвоения γ характеризует спин-вращательное взаимодействие. D_e и $\vec{E}$ — молекулярный дипольный момент и внешнее электрическое поле. Аксиальный тензор $\hat{\mathbf{A}}$ описывает магнитную сверхтонкую структуру на ядре иттербия (бария):

$$\mathbf{H}_{\rm sr}=\frac{\mu_N}{I}\frac{\vec{\mathbf{I}}\cdot\vec{\alpha}{\times}\vec{r}}{r^3}\ , \qquad \vec{\alpha}=\begin{pmatrix}0 & \vec{\sigma}\\ \vec{\sigma} & 0\end{pmatrix}\ , \tag{5.122}$$

которая также может быть переписана с использованием обозначений для изотропной $A{=}(A_{\|}{+}2A_{\perp})/3$ и дипольной $A_{\rm d}{=}(A_{\|}{-}A_{\perp})/3$ постоянных сверхтонкой структуры. Значительно меньшую величину имеет сверхтонкое взаимодействие с ядром ^{19}F, и оно не представляет интереса для рассматриваемых эффектов.

Последние три члена в выражении (5.121) учитывают P- и P,T-нечетные эффекты: *первый* из них описывает электромагнитное взаимодействие электрона с анапольным моментом ядра $k_{\rm A}$ [1, 2]; *второй* член учитывает скалярное P,T-нечетное электрон-нуклонное взаимодействие с безразмерной константой $k_{\rm S}$; *третий* член соответствует взаимодействию ЭДМ электрона d_e с внутренним молекулярным полем $\vec{E}_\mathrm{mol}$:

$$\mathbf{H}_d = 2d_\mathrm{e} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \cdot \vec{E}_\mathrm{mol} \ , \tag{5.123}$$

$$W_d d_\mathrm{e} = 2\langle ^2\Sigma_{1/2}|\mathbf{H}_d|^2\Sigma_{1/2}\rangle \ . \tag{5.124}$$

Постоянная $\frac{1}{2}W_d$ характеризует эффективное электрическое поле на неспаренном электроне. Все P- и P,T-нечетные константы W_i зависят от электронной спиновой плотности вблизи тяжелого ядра, и надежность их расчетов может быть проверена сравнением вычисленных и экспериментальных значений для сверхтонких постоянных A и A_d.

Детали расчетов. Рассмотрим схему расчета данных молекул на примере расчета YbF, выполненного в работе [12]. В части ОРЭПО расчета валентной структуры основного состояния $^2\Sigma$ YbF, он был проведен по аналогии с предыдущим расчетом YbF [10], а основным отличием от последнего было использование техники замораживания псевдоспиноров $5s$ и $5p$, полученных в расчете катиона Yb^{2+}. Использование процедуры замораживания (которая обсуждается в разделе 3.3) для этих оболочек необходимо, поскольку их поляризация учитывается на стадии построения эффективного оператора (см. [193] и параграф 1.6.2 для деталей). Расчеты методом ССП с ОАП (ОАПССП) [194, 195] с 5284 конфигурациями были выполнены для 11 электронов, распределенных по подпространствам активных орбиталей ОАП-1=(2,0,0,0), ОАП-2=(2,1,1,0) и ОАП-3=(6,4,4,2) в соответствии с неприводимыми представлениями A_1, B_1, B_2 и A_2 группы симметрии C_{2v} молекулы, используемой в расчете (см. работу [194] для деталей по методу ОАПССП). Такой же, в принципе, расчет был выполнен и для молекулы BaF [11].

Выражения для параметра W_d, характеризующего внутримолекулярное поле, представлено в ур. (5.123) и (5.124), а выражения для других электронных матричных элементов, которые соответствуют параметрам A, A_d и W_i оператора (5.121) может быть обнаружено в работах [2, 94]. Все радиальные интегралы и атомные четырехкомпонентные спиноры были вычислены для ядра ^{171}Yb конечного размера с использованием модели равномерно заряженного шара. Хорошо известно, что атомные матричные элементы оператора (5.123) пропорциональны Z^3. Такая же зависимость имеет место и для константы W_{S}, в то время как матричные элементы, которые дают вклад в константы W_{A}, пропорциональна Z^2. Поскольку заряд ядра фтора в 8 раз меньше, чем у иттербия, то вкладами в параметр W_i от окрестности ядра фтора можно пренебречь. Дополнительный аргумент в пользу этого утверждения связан с тем обстоятельством, что состояние неспаренного электрона в молекуле YbF описывается главным образом орбиталями иттербия, и спиновая плотность, таким образом, также локализована на иттербии.

Результаты. Результаты расчета параметров спин-вращательного гамильтониана представлены в таблице 5.4. Сравнение результатов ОРЭПО/ОАПССП расчетов [10] с результатами ОРЭПО/ОАПССП/ЭО расчетов [12] подтверждают вывод, сделанный в первой работе о том, что остовно-валентные корреляции (в первую очередь типа $5s$–$6s$, включая спиновую поляризацию) дают очень существенный вклад в сверхтонкие постоянные и в P- и P,T-нечетные константы (корреляции такого типа, как правило, оказываются несущественными в расчетах валентных свойств молекул).

Окончательные наши результаты для постоянной сверхтонкой структуры A отличаются менее чем на 3% от экспериментальной величины [196]. Это означает, что “симметричная” часть спиновой плотности вблизи ядра Yb в наших расчетах получена с достаточно хорошей точностью. Однако, не менее важно воспроизвести и “асимметричную” часть спиновой плотности которая учитывается дипольной постоянной A_{d}. Значение для A_{d}, полученное в ОАПССП/ЭО расчете, находится в несколько лучшем согласии с экспериментальным значением, чем величина из работы [197], однако она все еще недооценена на 23%. Около половины этой разницы может быть объяснено тем фактом, что в нашем молекулярном расчете $4f$-оболочка атома Yb была заморожена (впервые то обстоятельство, что учет возбуждений из $4f$-оболочки может оказаться важным, было отмечено Хрипловичем). В частности, эти возбуждения могут объяснить малую величину постоянной спинового удвоения γ [198, 199]. В полуэмпирическом расчете [193] было показано, что вклад в спиновую плотность от учета возбуждений $4f$-оболочки может привести к значительной поправке к постоянной A_{d}. Используя уравнения (19) и (31) из работы [193], можно получитьследующие оценки для вкладов от возбуждений $4f$-оболочки в A и A_{d}:

$$\delta A \approx -3 \text{ MHz}, \qquad \delta A_{\mathrm{d}} \approx 15 \text{ MHz}. \tag{5.125}$$

Заметим, что полученные в [12] полуэмпирические поправки возникают из-за примешивания к ВФ молекулы конфигурации с дыркой в $4f$-оболочке. Вес этой конфигурации был оценен в работе [193] на уровне 4%. Данная примесь — это чисто молекулярный эффект, и он не описывается посредством техники эффективного оператора. Таким образом можно сделать вывод, что величина δA_{d} может быть добавлена к ОАПССП/ЭО величине для A_{d}, и в результате мы будем иметь $A_{\mathrm{d}} \approx 94$ MHz, что существенно ближе к экспериментальной величине 102 MHz.

Важно отметить, что подобный вклад от возбуждения $4f$-оболочки в постоянную W_d сильно подавлен. Действительно, оператор (5.123) смешивает f- и d-волны. Оболочка $4d$ иттербия пространственно находится довольно глубоко и ее смешивание с $4f$-орбиталями молекулярным полем довольно мало, в то время как $5d$-оболочка является относительно слабо связанной и не проникает существенно в область локализации $4f$-оболочки. Аналогичные вклады в другие константы W_i пренебрежимы из-за контактного характера соответствующих взаимодействий.

Легко видеть, что значения константы W_d, полученные в неограниченном ДХФ расчете [200], последнем полуэмпирическом расчете [193] и ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО расчете находятся в очень хорошем согласии. Также важным обстоятельством надежности выполненных расчетов является тот факт, что вклад от валентного электрона в W_d из работы [200] всего на 7.4% отличается от соответствующего ОРЭПО/ССП/НОЦВ расчета [10] (см. таблицу 5.4). В другом ДХФ расчете [197] была получена величина, которая вдвое меньше, что впоследствии было признано авторами как ошибочный результат.

Аналогичное увеличение значений постоянных сверхтонкой структуры и параметров P,T-нечетных взаимодействий при учете корреляций с остовными оболочками (в первую очередь с $5s, 5p$) наблюдается и в молекуле BaF [11] (также см. таблицу 5.4), причем для нее, конечно же, не требуется учета каких-либо поправок на возбуждение f-электронов. Из-за ме́ньшего заряда ядра Ba, коэффициент усиления P,T-нечетных эффектов в молекуле BaF в 3 раза меньше чем в YbF, в связи с чем фторид бария рассматривается как менее перспективная молекула для поиска эффектов несохранения P,T-четности.

5.3.2 Расчет P,T-нечетных эффектов в молекуле TlF

Эффективный гамильтониан. Взаимодействие эффективного внутримолекулярного поля молекулы ^{205}TlF с ЭДМ ядра таллия можно записать в форме [201]:

$$H^{\rm eff} = (d^V + d^M)\vec{\sigma}_N \cdot \vec{\lambda}\ , \tag{5.126}$$

где $\vec{\sigma}_N$ — единичный вектор, параллельный спину ядра таллия $\vec{I}$, $\vec{\lambda}$ — единичный вектор вдоль межъядерной оси z (от Tl к F), d^V и d^M — постоянные, соответствующие *объемному* и *магнитному* эффектам в соответствии с теорией Шиффа [1, 202]:

$$d^V = 6SX = (-d_pR + Q)X\ , \tag{5.127}$$

S — ядерный шиффовский момент, d_p — ЭДМ протона, R и Q — множители, определяемые ядерной структурой ^{205}Tl:

$$R = \langle\psi_N(\mathbf{r_n})|\sum_n(q_n/Z - \delta_{n,3s})r_n^2|\psi_N(\mathbf{r_n})\rangle\ , \tag{5.128}$$

$$Q = [3/5\langle\psi_N(\mathbf{r_n})|\sum_n(q_n\mathbf{r}_n)|\psi_N(\mathbf{r_n})\rangle - \tag{5.129}$$
$$1/Z\langle\psi_N(\mathbf{r_n})|\sum_n(q_nr_n^2)|\psi_N(\mathbf{r_n})\rangle\langle\psi_N(\mathbf{r_n})|\sum_n(q_n\mathbf{r_n})/r_n^2|\psi_N(\mathbf{r_n})\rangle]_{\vec{I}}\ ,$$

$\psi_N(\mathbf{r_n})$ — ядерная волновая функция

$$X = \frac{2\pi}{3}\left[\frac{\partial}{\partial z}\rho_\psi(\vec{r})\right]_{x,y,z=0}\ , \tag{5.130}$$

$\rho_\psi(\vec{r})$ — электронная плотность, вычисленная из ВФ ψ на ядре Tl;

$$d^M = 2\sqrt{2}(d_p + d_N)\left(\frac{\mu}{Z} + \frac{1}{2mc}\right)M \ , \qquad (5.131)$$

где d_N — ядерный ЭДМ, возникающий благодаря P,T-нечетным ядерным силам; μ, m и Z — магнитный момент, масса и заряд ядра Tl; c — скорость света,

$$M = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi|\sum_i\left(\frac{\vec{\alpha}_i \times \vec{\mathbf{l}}_i}{r_i^3}\right)_z|\psi\rangle \ , \qquad (5.132)$$

$\vec{\mathbf{l}_\mathbf{i}}$ — оператор орбитального момента i-го электрона, а $\vec{\alpha}_i$ — его матрицы Дирака.

Детали расчета. Расчет двухкомпонентной псевдоволновой функции молекулы TlF с использованием 21-электронного ОРЭПО для таллия, который воспроизводит взаимодействие валентных и внешних остовных $5s5p5d$ электронов с внутренним остовом $[\mathrm{Kr}]4d^4_{3/2}4d^6_{5/2}4f^6_{5/2}4f^8_{7/2}$ таллия. Этот ОРЭПО был построен в работах [83, 84], и он обеспечивает правильное описание электронной структуры в валентной области молекулы и внешнем остове таллия (оболочки $5s, 5p$ и $5d$). Восстановление электронной структуры во внутренней остовной области осуществлялось с использованием невариационной процедуры (см. [9, 10, 12, 93] и ссылки) на сгенерированном в работе [9] базисе четырехкомпонентных одноцентровых спиноров.

Для ОРЭПО расчета молекулы был сгенерирован корреляционный *спин-орбитальный* численный базис [6s6p4d2f1g] для таллия с использованием ОК-схемы, описанной в параграфе 1.5.3 (см. также работы [87, 88, 90, 147]), в серии двухкомпонентных ОРЭПО/РСК-ОД расчетов (см. параграф 1.6.3 где описан используемый в расчете метод ФП-СК). Выбор минимизируемого энергетического функционала в виде средней энергии двух низших состояний атома Tl в ОК-схеме генерации базиса был выбран в связи с тем, что этот базис должен с хорошей точностью описывать корреляции ВО оболочек таллия $5s$ и $5p$, а не только $5d$ и валентных оболочек, как это было выявлено в расчетах остовных свойств молекулы YbF в работе [10]. В то время, как учет корреляций $5s$ и $5p$ электронов таллия обычно дает не очень существенный вклад в валентные физико-химические свойства его соединений, учет этих корреляций важен для расчета P,T-нечетных эффектов, которые определяются поведением волновой функции вблизи тяжелого ядра. Затем численный базис был аппроксимирован набором $26s$, $25p$, $18d$, $12f$ и $10g$ примитивных гауссовых функций. Для фтора был использован базис $(14s9p4d3f)$ из библиотеки базисов ANO-L [195], сконтрактированный как $[4s3p2d1f]$.

Сначала выполнялся однокомпонентный ССП расчет основного состояния молекулы TlF с конфигурацией $(1\sigma \ldots 7\sigma)^{14}(1\pi 2\pi 3\pi)^{12}(1\delta)^4$ и с усредненной по спину частью ОРЭПО. На базисе полученных спинорбиталей, выполнялся двухкомпонентный РСК расчет с учетом только одночастичных кластерных амплитуд, РСК-О, либо с учетом одно- и двухчастичных амплитуд, РСК-ОД, в которых спин-орбитальная часть ОРЭПО также была включена. Таким образом, в РСК-О расчетах включалось спин-орбитальное взаимодействие на уровне одноконфигурационного метода типа ССП, а в РСК-ОД расчетах дополнительно учитывались наиболее важные корреляционные эффекты.

Ядро таллия моделировалось однородно заряженным шаром с радиусом $r_{\text{nucl}} = 7.1$ ферми $\equiv 1.34 \times 10^{-4}$ а.е., в то время как предыдущие расчеты использовали модель сферического гауссова распределения [203–205] (средний квадратичный радиус во всех расчетах равен 5.5 ферми, что находится в соответствии с параметризацией Джонсона и Зоффа [206] и хорошо согласуется с экспериментальной величиной 5.483 ферми для ядра ^{205}Tl [207]). Пакеты программ HFD [155, 156] для четырехкомпонентных полноэлектронных расчетов и GRECP/HFJ [83, 157] для двухкомпонентных расчетов использовались для генерации двух эквивалентных численных базисов $[15s12p12d8f]$, которые использовались на стадии восстановления, см. раздел 5.1. Эти базисы (псевдоспинорный и биспинорный), описывающие главным образом остовную область таллия, генерировались независимо от базиса, который использовался в молекулярных ОРЭПО расчетах.

Качество приближения для двуцентровых молекулярных спиноров и, соответственно, вычисляемых свойств, естественно, увеличивается с ростом $L_{\max}$. Серия расчетов параметра M была выполнена с использованием ур. (5.2) с базисными функциями, имеющими гармоники вплоть до p-, d- и f-типа. Было обнаружено (см. таблицу 5.5), что учет только s и p функций в базисном разложении позволяет достигать точности 90 %. Поскольку вклад f-функций — около 0.3 %, а амплитуды более высоких гармоник на ядре подавлены ведущим членом $\sim r^{(j-1/2)}$, то ошибку из-за пренебрежения более высокими чем f гармониками можно оценить в пределах 0.1 %. Для расчета параметра X требуются только гармоники s- и p-типа (см., например, работу [205]), хотя, строго говоря, гармоника d-типа также дает ненулевой вклад на ядре.

Используемая процедура восстановления обеспечивает очень хорошее описание электронной структуры в остовной области, знание которой необходимо для точного вычисления параметров X и M. Вычислительные затраты в используемой схеме расчета многократно меньше того, что требуется для полноэлектронного четырехкомпонентного молекулярного расчета на гауссовом базисе, поскольку в последнем случае требуется в несколько раз большее число базисных функций для достаточно правильного описания внутренней остовной области и малых компонент спиноров. Кроме того, уже только при использовании спин-орбитального молекулярного базиса в ОРЭПО расчете вместо спинорного число двухэлектронных интегралов уменьшается приблизительно в 16 раз (см. разделы 1.2 и 1.4, а также работы [205, 208]).

Параметры X и M вычислялись методом конечного поля (см. например, работы [209, 210]). Оператор, соответствующий рассматриваемым свойствам (5.130) и (5.132), умножался на малый множитель λ и добавлялся к гамильтониану. Производная энергии по λ и дает ожидаемое значение для рассматриваемого свойства. Такой способ расчета является строгим только в пределе $\lambda \to 0$, однако на практике оказывается всегда возможным найти такой диапазон значений для λ, в котором энергия оказывается линейной по λ с достаточной точностью. Квадратичная зависимость от λ в рассматриваемых расчетах устраняется с помощью усреднения изменений абсолютных значений энергии, полученных со значениями $\pm\lambda$.

Результаты и обсуждение. Расчеты были выполнены при двух межъядерных расстояниях — равновесном, $R_e = 2.0844$ Å, как в работе [203], и $R = 2.1$ Å, для сравнения с результатами работы [205]. Результаты собраны в таблице 5.5. В первую очередь отметим разность между результатами усредненного по спину ССП и учитывающего СО взаимодействие РСК-О расчетов, т.е. эффект включения спин-орбитального взаимодействия, который приводит к увеличению X на 9 % и уменьшению M на 21 %. Волновая функция для РСК-О анзаца может быть представлена в виде одного детерминанта для TlF, поэтому РСК-О результаты могут быть сопоставлены с ДХФ данными, хотя РСК-О решения и не являются вариационными. Отклонение УОРЭПО/РСК-О/НОЦВ значений для параметра M действительно находится в пределах 3 % и 1 % от соответствующих ДХФ значений [9, 203–205] (таблица 5.5). Это согласие подтверждает надежность сделанных приближений. В частности, подтверждается замораживание внутренних остовных оболочек, поскольку релаксационные эффекты в ИО области относительно слабо влияют на вычисляемые остовные свойства, аналогичный вывод уже был сделан в работе Квайни *и др.* [205].

Значительно бо́льшие разности имеют место для параметра X. В этом случае также присутствуют большие отличия в ДХФ результатах, которые не могут быть объяснены малым изменением межатомного расстояния. Следует ожидать, что значения X будут менее стабильны в расчетах, чем M, поскольку это свойство определяется производной электронной плотности на ядре Tl и его расчет включает в себя большие компенсационные эффекты [205] между вкладами больших и малых компонент, каждый из которых приблизительно в 20 раз больше, чем их сумма. Таким образом, можно предположить сильную зависимость X от используемого базиса. ДХФ значения, представленные в таблице 5.5, действительно показывают такую зависимость. Результаты, полученные в работах [203] и [205] со сравнимыми равномерно-сбалансированными (см. параграф 1.5.1) базисами, $(28s28p12d8f)$ и $(28s28p14d8f)$, довольно близки, различаясь только на 340 а.е. Расширение базиса для Tl до $(34s34p16d9f)$ [205] увеличивает X на 650 а.е. (или на 8 %). Можно ожидать, что дальнейшее улучшение базиса приведет к еще бо́льшим значениям X. Численные базисные функции, полученные в атомных ДХФ расчетах и используемые на стадии восстановления являются очень точными вблизи ядра, так что полученное нашей группой РСК-О значение для X, которое заметно выше, чем значение Квайни *и др.* [205], представляется разумным. Различные модели ядра, использованные в нашем и ДХФ расчетах [203–205], также могут давать вклад в различия значений для X, вычисляемые по производной электронной плотности только в одной точке, в центре ядра Tl. Вклад в величину M осуществляется распределением ψ не на ядре, а в существенно бо́льшей области, и поэтому значение M много менее чувствительно к типу ядерной модели.

Главная цель настоящего расчета TlF — исследовать влияние эффектов электронной корреляции на P,T-нечетные свойства, что было сделано с использованием метода РСК-ОД при равновесном межъядерном расстоянии R_e. В этих расчетах получено, что учет наиболее важных корреляций приводит к заметному вкладу в исследуемые свойства, уменьшая M на 17 % и X на 22 %.

Используя полученные РСК-ОД значения для X и M, величину $R = 1.036 \times 10^{-9}$ а.е. из [211] и подставляя их в выражения (5.127) и (5.131), получаем:

$$d^V = -7.909 \times 10^{-6} d_p \text{ а.е. }, \tag{5.133}$$

$$d^M = 1.622 \times 10^{-6} d_p \text{ а.е.} \tag{5.134}$$

Эффективное электрическое поле, взаимодействующее с ЭДМ валентного протона ^{205}Tl в полностью поляризованной молекуле TlF, есть $E = |d^V + d^M|/d_p = 6.287{\times}10^{-6}$ а.е. $= 32.33$ кВ/см, а исправленное значение для ограничения на ЭДМ протона, с учетом экспериментальных данных из работы [4], есть $d_p = (-1.7 \pm 2.8){\times}10^{-23}$ $e{\cdot}$см.

Постоянные сверхтонкой структуры атома Tl $6p^1_{1/2}$ и катиона Tl^{2+} $6s^1$, которые (подобно X и M) зависят от операторов, сконцентрированных вблизи ядра Tl, также были вычислены. Погрешности ДХФ значений — 10–15 %; РСК-ОД результаты находятся в пределах 1–4 % от эксперимента. Улучшение значений X и M за счет корреляционных эффектов мы ожидаем на том же уровне.

Таблица 5.1: Переразложение $1s$-орбитали фтора, $K_j = 0$.

L	$\varphi_{1s}^{Reexp}(R_C\|L)$	D_{abs}	D_{rel}
	$R_C = R_B/8 = 0.5$		
0	-.57491E-5	.14125E-4	.7107349
1	-.13925E-4	.59499E-5	.2993637
2	-.18146E-4	.17283E-5	.0869619
3	-.19496E-4	.37903E-6	.0190707
4	-.19808E-4	.66410E-7	.0033414
5	-.19865E-4	.96476E-8	.0004854
6	-.19873E-4	.11886E-8	.0000598
7	-.19875E-4	.12475E-9	.0000063
$\varphi_{1s}^{Gauss}(R_C)$	-.19875E-4		
	$R_C = R_B/4 = 1.0$		
0	-.11529E-4	.65367E-4	.8500622
1	-.35828E-4	.41067E-4	.5340650
2	-.57020E-4	.19876E-4	.2584772
3	-.69195E-4	.77011E-5	.1001491
4	-.74436E-4	.24608E-5	.0320018
5	-.76236E-4	.66073E-6	.0085925
6	-.76747E-4	.14918E-6	.0019401
7	-.76869E-4	.27029E-7	.0003515
$\varphi_{1s}^{Gauss}(R_C)$	-.76896E-4		
	$R_C = R_B/2 = 2.0$		
0	-.43603E-4	.44990E-3	.9116457
1	-.15391E-3	.33959E-3	.6881225
2	-.28499E-3	.20851E-3	.4225060
3	-.39579E-3	.97712E-4	.1979957
4	-.46809E-3	.25414E-4	.0514965
5	-.50445E-3	.10942E-4	.0221724
6	-.51670E-3	.23195E-4	.0470020
7	-.51655E-3	.23044E-4	.0466945
$\varphi_{1s}^{Gauss}(R_C)$	-.49351E-3		

Таблица 5.2: Переразложение $2s$-орбитали фтора, $\quad K_j = 0$.

L	$\varphi_{2s}^{Reexp}(R_C\|L)$	D_{abs}	D_{rel}
	$R_C = R_B/8 = 0.5$		
0	-.40068E-3	.98455E-3	.7107492
1	-.97050E-3	.41472E-3	.2993918
2	-.12647E-2	.12049E-3	.0869873
3	-.13587E-2	.26439E-4	.0190865
4	-.13805E-2	.46395E-5	.0033492
5	-.13845E-2	.67699E-6	.0004887
6	-.13851E-2	.84531E-7	.0000610
7	-.13852E-2	.92480E-8	.0000067
$\varphi_{2s}^{Gauss}(R_C)$	-.13852E-2		
	$R_C = R_B/4 = 1.0$		
0	-.80395E-3	.45645E-2	.8502475
1	-.24985E-2	.28699E-2	.5345918
2	-.39770E-2	.13914E-2	.2591922
3	-.48272E-2	.54129E-3	.1008277
4	-.51939E-2	.17458E-3	.0325192
5	-.53205E-2	.47951E-4	.0089320
6	-.53570E-2	.11483E-4	.0021391
7	-.53660E-2	.24589E-5	.0004580
$\varphi_{2s}^{Gauss}(R_C)$	-.53685E-2		
	$R_C = R_B/2 = 2.0$		
0	-.32716E-2	.41566E-1	.9270331
1	-.11626E-1	.33210E-1	.7406909
2	-.21777E-1	.23059E-1	.5142979
3	-.30739E-1	.14097E-1	.3144210
4	-.37108E-1	.77292E-2	.1723824
5	-.40939E-1	.38988E-2	.0869537
6	-.42962E-1	.18752E-2	.0418234
7	-.43937E-1	.89987E-3	.0200695
$\varphi_{2s}^{Gauss}(R_C)$	-.44837E-1		

Таблица 5.3: Переразложение $2p$-орбитали фтора, $K_j = 1$.

L	$\varphi_{2p_z}^{Reexp}(R_C\|L)$	D_{abs}	D_{rel}
	$R_C = R_B/8 = 0.5$		
0	-.31461E-2	.54703E-2	.6348713
1	-.67556E-2	.18607E-2	.2159539
2	-.81990E-2	.41736E-3	.0484387
3	-.85478E-2	.68596E-4	.0079611
4	-.86076E-2	.87749E-5	.0010184
5	-.86155E-2	.90807E-6	.0001054
6	-.86163E-2	.78737E-7	.0000091
7	-.86164E-2	.50720E-8	.0000006
$\varphi_{2p_z}^{Gauss}(R_C)$	-.86164E-2		
	$R_C = R_B/4 = 1.0$		
0	-.45750E-2	.18335E-1	.8003076
1	-.13012E-1	.98981E-2	.4320301
2	-.19030E-1	.38801E-2	.1693611
3	-.21741E-1	.11693E-2	.0510412
4	-.22628E-1	.28271E-3	.0123399
5	-.22853E-1	.57072E-4	.0024911
6	-.22900E-1	.10300E-4	.0004496
7	-.22909E-1	.14032E-5	.0000612
$\varphi_{2p_Z}^{Gauss}(R_C)$	-.22910E-1		
	$R_C = R_B/2 = 2.0$		
0	-.94420E-2	.87052E-1	.9021487
1	-.32020E-1	.64474E-1	.6681665
2	-.56294E-1	.40200E-1	.4166056
3	-.74460E-1	.22033E-1	.2283407
4	-.85143E-1	.11351E-1	.1176361
5	-.90512E-1	.59814E-2	.0619875
6	-.93068E-1	.34255E-2	.0355000
7	-.94857E-1	.16371E-2	.0169662
$\varphi_{2p_z}^{Gauss}(R_C)$	-.96494E-1		

Таблица 5.4: Параметры спин-вращательного гамильтониана для молекул ^{137}BaF и ^{171}YbF; $A = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ (изотропная) и $A_d = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3$ (дипольная) — постоянные СТС.

	A (МГц)	A_d (МГц)	W_d (10^{25} $\frac{\text{Гц}}{e\ \text{см}}$)	W_A (кГц)	W_S (Гц)
Молекула ^{137}BaF					
Экспер. [212][1]	2326	25			
Полуэмпир. [213]			-0.41	240	-13
Экспер. [214][2]	2418	17			
Полуэмпир. [213]			-0.35	210	-11
ОРЭПО/ССП/НОЦВ [11]	1457	11	-0.230	111	-6.1
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ [11]	1466	11	-0.224	107	-5.9
ОРЭПО/ССП/НОЦВ/ЭО [11]	2212	26	-0.375	181	
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [11]	2224	24	-0.364	175	
Молекула ^{171}YbF					
Экспер. [196]	7617	102			
Полуэмпир. [215]			-1.5	730	-48
Полуэмпир. [11] (с $4f$-поправкой)			-1.26		-43
ОРЭПО/ССП/НОЦВ [10]	4932	59	-0.91	484	-33
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ [10]	4854	60	-0.91	486	-33
Огран. ДХФ (Квайни, 1998) [197]	5918	35	-0.31	163	-11
Огран. ДХФ + поляриз. остова	7865	60	-0.60	310	-21
Огран. ДХФ с масштабированием			-0.62	326	-22
Неогр. ДХФ (Парпия, 1998) [200] (неспаренный вал. электрон)			-0.962		
Неогр. ДХФ [200]			-1.203		-22
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [12] (с $4f$-поправкой)	7842	79	-1.206	634	
ОРЭПО/ОАПССП/НОЦВ/ЭО [12]	7839	94	-1.206	634	

[1]Константы СТС измерены для молекулы в матрице инертного газа [212] и основанный на этом эксперименте полуэмпирический расчет констант W_i [213].

[2]Константы СТС измерены в молекулярном пучке [214].

Таблица 5.5: Параметры X и M [ур. (5.130) и (5.132)], вычисленные для основного состояния ^{205}TlF [9], в сравнении с ДХФ расчетами, выполненными с различными атомными базисами [203, 204]. Вклады от оболочек вычислены на орбиталях, полученных в (усредненном по спину) УОРЭП/ССП расчете. Результаты расчета ОРЭПО/РСК-О включают спин-орбитальное взаимодействие, а величины ОРЭПО/РСК-ОД учитывабт электронную корреляцию. (Все величины в а.е.)

	$R_e = 2.0844$ Å				$R = 2.1$ Å		
Разложение	s,p	s,p,d	s,p,d,f	s,p	s,p	s,p,d,f	s,p
Оболочки : осн. вклад	M			X	M		X
$1\sigma^2$: $1s^2(F)$	0.01	0.02	0.02	3	0.00	0.02	1
$2\sigma^2$: $5s^2(Tl)$	-2.49	-2.49	-2.49	-1114	-2.44	-2.44	-1089
$3\sigma^2$: $5p_z^2(Tl)$	4.21	3.91	3.91	1897	4.10	3.82	1851
$4\sigma^2$: $2s^2(F)$	-0.79	-0.64	-0.64	-358	-0.74	-0.60	-335
$5\sigma^2$: $5d_{z^2}^2(Tl)$	-0.01	-0.04	-0.05	-2	-0.01	-0.05	-2
$6\sigma^2$: $(6s(Tl) + 2p_z(F))^2$	-9.38	-10.05	-10.06	-4414	-9.38	-10.02	-4422
$7\sigma^2$: $(6s(Tl) - 2p_z(F))^2$	28.13	27.19	27.19	12954	27.98	27.07	12893
$1\pi^4$: $5p_x^2 5p_y^2(Tl)$	0.00	-0.26	-0.26	0	0.00	-0.25	0
$2\pi^4$: $5d_{xz}^2 5d_{yz}^2(Tl)$	0.00	0.31	0.30	0	0.00	0.27	0
$3\pi^4$: $2p_x^2 2p_y^2(F)$	0.00	-0.39	-0.40	0	0.00	-0.38	0
$1\delta^4$: $5d_{x^2-y^2}^2 5d_{xy}^2(Tl)$	0.00	0.00	-0.02	0	0.00	-0.02	0
ССП сумм. (СО-усредн.)	19.67	17.56	17.51	8967	19.52	17.43	8897
ОРЭПО/РСК-О	16.12		13.84	9813	16.02	13.82	9726
ДХФ [203] Tl:(28,28,12,8)	15.61			7743			
ДХФ [204] Tl:(25,25,12,8)						13.64[a]	8098
Tl:(28,28,14,8)						13.62[a]	8089
Tl:(31,31,15,8)						13.66[a]	8492
Tl:(34,34,16,9)						13.63[a]	8747
ОРЭПО/РСК-ОД			11.50	7635			

[a] M вычислен в работе [204] с использование двухцентровых молекулярных спиноров, соответствующих бесконечному значению L_{max} в ур. (5.2).

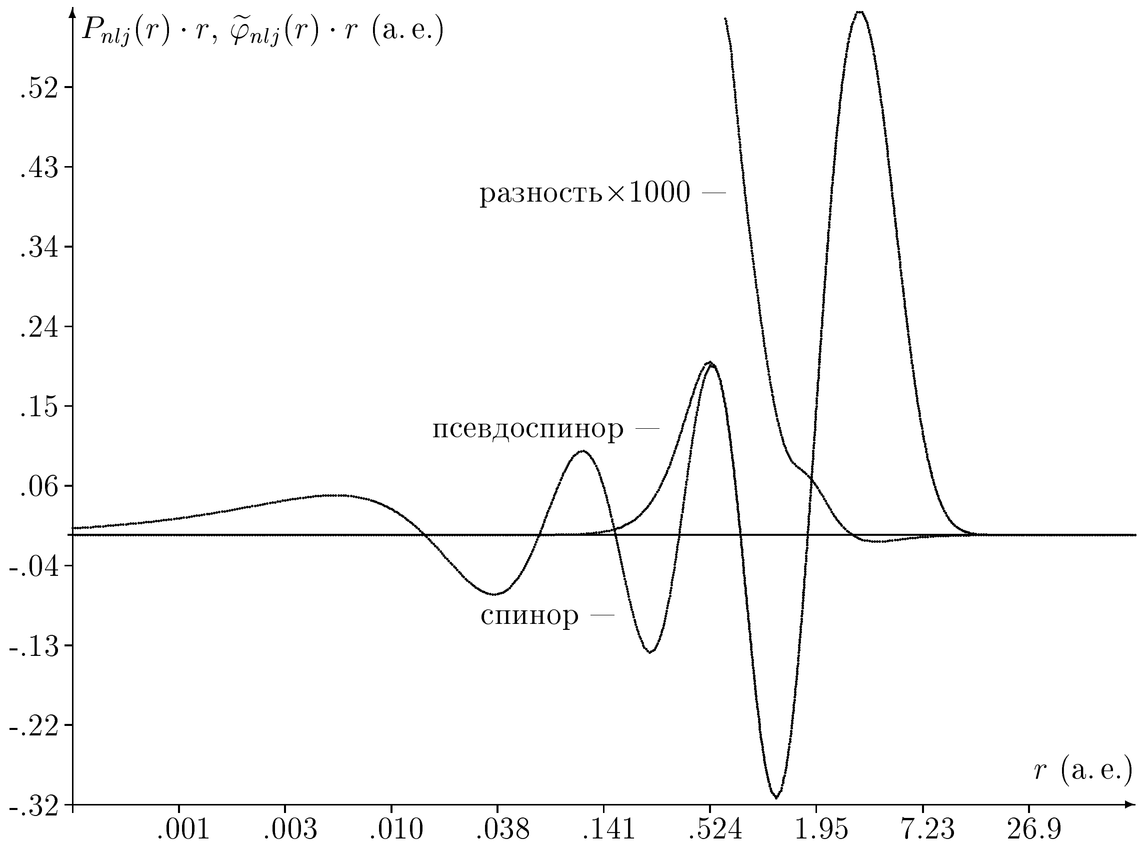

Рис. 5.1: Радиальные части больших компонент спиноров $7s_{1/2}$ (из полноэлектронного ДХФ расчета) и псевдоспиноров (из расчета с 32эл-ОРЭПО) атома урана для состояния, усредненного по нерелятивистской конфигурации $5f^2 6d^1 7s^2$ и их разница, умноженная на 1000.

Приложение A

Список используемых сокращений

Сокращения упорядочены по тематическому принципу в порядке появления терминов в настоящей работе.

ДК	—	Дирака-Кулона [гамильтониан]
ДКБ	—	Дирака-Кулона-Брейта [гамильтониан]
КЭД	—	квантово-электродинамические [эффекты | поправки]
ХФ	—	Хартри-Фока [гамильтониан | уравнения | метод]
ДХФ	—	Дирака-Хартри-Фока [гамильтониан | уравнения | метод]
ДХФБ	—	Дирака-Хартри-Фока-Брейта [гамильтониан | уравнения | метод]

ЭПО	—	эффективный потенциал остова (нерелятивистский)
РЭПО	—	релятивистский эффективный потенциал остова
СО	—	спин-орбитальное [взаимодействие | расщепление]
УРЭП	—	усредненная по спину часть РЭПО
ЭСОП	—	эффективная спин-орбитальная часть РЭПО
СФ	—	согласованные по форме [(Р)ЭПО | псевдоорбитали | псевдоспиноры]
ПП	—	псевдопотенциал (нерелятивистский)
РПП	—	релятивистский псевдопотенциал
ФЭПП	—	фитированные по энергии (Р)ПП
СЭПП	—	согласованные по энергии (Р)ПП
ОЭПО	—	обобщенный ЭПО (нерелятивистский)
ОРЭПО	—	обобщенный РЭПО

СС ОРЭПО — ОРЭПО с самосогласованной поправкой

КСС — Квадратичная самосогласованная [ОРЭПО поправка]

ИО — внутренний остов – явно *и*сключенные из процедуры генерации (О)РЭПО и последующего расчета внутренние *о*стовные электроны, оболочки, или пространственная область их локализации ($r<R_\mathrm{c}$)

ВО — внешний остов – явно *в*ключенные в процедуру генерации (О)РЭПО и последующий расчет внешние *о*стовные электроны, оболочки или область их локализации

В — валентные [электроны, оболочки или область их локализации ($r\geq r_\mathrm{v}$)]

ВОВ — ВО и В – явно *в*ключенные в (РЭПО) расчет (внешние) *о*стовные и *в*алентные электроны, оболочки или область их локализации ($r\geq R_\mathrm{c}$)

А — вирту*а*льные [электроны или оболочки, локализованные в ВОВ области]

КС — корреляционно-согласованный [базис]

АНО — атомные натуральные орбитали

ОК — обобщенно-корреляционный [базисный набор]

ОСБН — ошибка суперпозиции базисных наборов

УПСБ — "уравновешивающая" поправка на суперпозицию базисов

САФ — спин-адаптированные многоэлектронные базисные функции

ССП — самосогласованного поля [метод]

МК ССП — многоконфигурационного ССП [метод]

ПАПССП — ССП с полным активным пространством [метод]

ОАП — ограниченное активное пространство

ОАПССП — ССП с ОАП [метод]

КВ — конфигурационного взаимодействия [метод] (или метод наложения конфигураций)

МС-КВ — КВ на мультиссылочном состоянии

МСД-КВ — КВ на мультиссылочном состоянии с однократно- и двукратно-возбужденными селектированными конфигурациями

КВПСИ — КВ на мультиссылочных состояниях с пертурбативно-итеративной селекцией конфигураций

КВПСО — КВ на мультиссылочных состояниях с пертурбативным учетом спин-орби-тального взаимодействия

ППКВ — поправка на полное КВ (или поправка Дэвидсона)

ТВ — теория возмущений

МЧТВ — многочастичная теория возмущений

ТВ2/КВ — теории возмущений второго порядка и конфигурационного взаимодействия [объединенный метод] (или метод эффективных операторов в КВ)

ЭО — эффективных операторов [метод]

СК — связанных кластеров [метод]

РСК — релятивистских связанных кластеров [метод]

ФП-СК — СК в фоковском пространстве [метод]

ГП-СК — СК в гильбертовом пространстве [метод]

ЭДМ — электрический дипольный момент

СТС — сверхтонкая структура

НОЦВ — невариационного одноцентрового восстановления [метод]

ВОЦВ — вариационного одноцентрового восстановления [метод]

Заключение

В данной работе получены следующие основные результаты:

1. Предложен метод обобщенного релятивистского эффективного потенциала остова. В отличие от всех других вариантов РЭПО, в новом методе используется идея разделения физического пространства тяжелого атома на три области: внутреннюю остовную, внешнюю остовную и валентную, которые по-разному описываются в эффективном гамильтониане атома с ОРЭПО. Этот метод позволяет регулярным образом повышать точность расчета электронной структуры и свойств молекул с тяжелыми атомами.

2. Показано, что гладкие компоненты эффективных потенциалов могут быть построены в процедуре инверсии уравнений Хартри-Фока не только для безузловых, но и для узловых псевдоспиноров. Это означает, что внешние остовные (безузловые) псевдоспиноры вместе с валентными (узловыми) псевдоспинорами могут одновременно использоваться при генерации потенциалов для них.

3. Показано как теоретически, так и в многочисленных расчетах, что разность между валентными и внешними остовными компонентами потенциалов с одинаковыми угловыми (l) и полными (j) одноэлектронными моментами должна быть учтена для того, чтобы расчет с РЭПО был прецизионным (для энергий перехода, диссоциации и т.п. — на уровне точности $200 \div 400$ см$^{-1}$).

4. Предложен оператор ОРЭПО с "сепарабельной поправкой", в котором к стандартному радиально-локальному оператору РЭПО добавлены нелокальные члены с проекторами на внешние остовные псевдоспиноры, учитывающие разность между компонентами потенциалов для внешних остовных и валентных оболочек с одинаковыми (lj). Показано, что точность ОРЭПО с "сепарабельной

поправкой” уже на порядок выше точности всех других известных вариантов РЭПО, если только самые внешние остовные оболочки включены в расчет явным образом при отсутствии возбуждений из них в ведущих конфигурациях.

5. Для прецизионного расчета соединений d, f-элементов (переходных металлов, лантанидов и актинидов) с минимальными вычислительными затратами предложены “самосогласованные” варианты РЭПО и ОРЭПО, в которых к исходным эффективным гамильтонианам добавлены члены, зависящие от чисел заполнения внешних d, f-оболочек, пространственно локализованных в остове и описываемых безузловыми псевдоспинорами. Эти члены в первую очередь учитывают релаксацию исключаемых из расчета и замораживаемых остовных состояний и корректируют взаимодействие d, f-электронов между собой и с более глубоко лежащими оболочками при возбуждении d, f-электронов.

6. Предложена ОРЭПО поправка “на расщепление в термы” — для точного воспроизведения взаимодействий между самими d, f-электронами, когда эти оболочки описываются безузловыми псевдоспинорами.

7. В расчетах атомов серебра и урана показано, что эти поправки позволяют на 1–2 порядка поднять точность расчета группы низколежащих состояний систем, содержащих d, f-элементы, по сравнению с известными вариантами РЭПО подчас при меньшем пространстве явно учитываемых электронов и, соответственно, при меньших требованиях к вычислительным ресурсам.

8. Показано, что нелокальный потенциал Фудзинаги может быть эффективно использован в комбинации с ОРЭПО или радиально-локальными РЭПО для “замораживания” наиболее глубоко лежащих из внешних остовных псевдоспиноров, в то время как последующий РЭПО расчет может быть выполнен в приближении МО ЛКАО на базисе атомных псевдо-спин-орбиталей. Тем самым, в частности, снимается противостояние потенциала Фудзинаги и радиально-локальных вариантов РЭПО в эффективности описания взаимодействий с остовными электронами, исключенными из

явного рассмотрения.

9. Построена теория методов согласованного по форме РЭПО, обобщенного РЭПО и самосогласованных вариантов РЭПО и ОРЭПО, позволяющая контролировать и прогнозировать точность сгенерированных (О)РЭПО. Показано, что в отличие от радиально-локальных вариантов РЭПО, в случае ОРЭПО точность определяется сглаживанием внешних остовных псевдоспиноров. В результате, проблема построения ОРЭПО, обеспечивающих некоторую заданную точность, сводится к задаче атомного типа, в которой основным параметром является радиус сглаживания спиноров.

10. Разработан пакет программ MOLGEP для расчета молекулярных матричных элементов с ОРЭПО, этот пакет объединен с известными пакетами программ для корреляционных расчетов молекул. Он использовался во всех ОРЭПО расчетах молекул с тяжелыми атомами. В расчетах спектроскопических свойств молекул методом ОРЭПО достигнут значительно более высокий уровень точности, чем другими известными вариантами РЭПО.

11. Предложена "невариационная" техника одноцентрового восстановления и более прецизионный "вариационный" метод восстановления электронной структуры в остовах тяжелых атомов в молекуле после (О)РЭПО расчета данной молекулы. Восстановление осуществляется на базисе численных четырехкомпонентных спиноров, оно необходимо для вычисления свойств, которые либо описываются сингулярными вблизи ядер операторами, либо имеют существенный вклад в атомных остовах.

12. Двухшаговым методом (сначала — ОРЭПО расчет молекулы, а затем невариационное восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов) выполнены как первые надежные неэмпирические расчеты эффектов несохранения пространственной четности и временно́й инвариантности, а также постоянных сверхтонкой структуры в молекулах с тяжелыми атомами (PbF, HgF и YbF), так и наиболее прецизионные на сегодняшний день расчеты P,T-нечетных эффектов в молекулах BaF, YbF и TlF. Ана-

лиз результатов позволяет сделать вывод о том, что значения для P,T-нечетных свойств получены в исследованных молекулах с достаточной точностью для того, чтобы получить достоверную информацию об ЭДМ электрона, шиффовском моменте ядра ^{205}Tl и других фундаментальных величинах из уже завершенных, идущих сейчас и запланированных в ближайшем будущем молекулярных экспериментов.

Все перечисленные выше результаты получены либо самим соискателем, либо при его определяющем участии.

* * *

Автор выражает глубокую благодарность своим коллегам, Н. С. Мосягину, М. Г. Козлову, И. И. Тупицыну, Т. А. Исаеву, А. Н. Петрову совместно с которыми была выполнена бóльшая часть работы над методами, программами, и которыми был выполнен ряд расчетов, представленных в диссертации.

Научные интересы автора были сформированы под влиянием работ Л. Н. Лабзовского и Ю. Ю. Дмитриева в то время, когда автор еще был аспирантом ЛГУ. Бóльшая часть описанных здесь исследований прямо или косвенно продолжает работу, начатую тогда под их руководством.

Все атомные расчеты, представленные в диссертации были выполнены с использованием пакетов конечно-разностных программ, последние версии которых разработаны И. И. Тупицыным. Первая программа для генерации нерелятивистского обобщенного ЭПО была разработана А. О. Митрущенковым, а представленные в диссертации ОРЭПО расчеты атомов были выполнены с использованием программ, разработанных Н. С. Мосягиным. Им же была написана очень эффективная программа аппроксимации потенциалов и атомных базисов гауссовыми функциями для их последующего использования в молекулярных расчетах. В сотрудничестве с Ю. Г. Хайтом, А. И. Паниным и А. Н. Петровым был разработан пакет программ для расчета молекулярных матричных элементов радиально-локального РЭПО на гауссовом базисе. Наиболее прецизионные расчеты молекул были выполнены в результате сотрудничества с Р. Дж. Бункером и А. Б. Алексеевым из университета г. Вупперталь (Германия), У. Калдором и Е. Ильябаевым (Элиав) из университета г. Тель-Авив (Израиль) и с использованием разработанных ими программ MRD-CI и RCC для корреляционных расчетов атомов и молекул.

Автор очень признателен В. Ф. Ежову и всем сотрудникам лаборатории молекулярных пучков ПИЯФ, а также А. В. Тулубу, В. Г. Кузнецову и другим сотрудникам кафедр квантовой механики и квантовой химии СПбГУ за стимулирующие дискуссии и внимание к работе. Без сотрудничества и дискуссий со всеми перечисленными выше людьми эта работа была бы невозможной. Всем им автор выражает свою глубокую благодарность.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке научных проектов РФФИ N 93-03-5728, 96-03-33036 и 99-03-33249, международных научных проектов ННИО-РФФИ N 96-03-00069g, INTAS N 96-1266 и CRDF N RP2-2339-GA-02, а также при поддержке другими российскими и международными грантами.

Литература

[1] Хриплович И.Б. *Несохранение четности в атомных явлениях* (Главн. ред. физ.-мат. лит. “Наука”, Москва, 1988). 288 с.

[2] Kozlov M., Labzowski L. Parity violation effects in diatomics. *J. Phys. B*, 1995. **28**, N 9, 1931–1961.

[3] Commins E.D. Electric dipole moments of leptons. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 1999. **40**, 1–55.

[4] Cho D., Sangster K., Hinds E.A. Search for time-reversal-symmetry violation in thallium fluoride using a jet source. *Phys. Rev. A*, 1991. **44**, N 5, 2783–2799.

[5] Hinds E.A. Testing time-reversal symmetry using molecules. *Phys. Scr.*, 1997. **T70**, 34–41.

[6] DeMille D., Bay F., Bickman S., Kawall D., Krause, Jr. D., Maxwell S.E., Hunter L.R. Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 2000. **61**, 052507/1–8.

[7] Egorov D., Weinstein J.D., Patterson D., Friedrich B., Doyle J.M. Spectroscopy of laser-ablated buffer-gas-cooled PbO at 4 K and the prospects for measuring the electric dipole moment of the electron. *Phys. Rev. A*, 2001. **63**, 030501(R)/1–4.

[8] Regan B.C., Commins E.D., Schmidt C.J., DeMille D. New limit on the electron electric dipole moment. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 071805/1–4.

[9] Petrov A.N., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Titov A.V., Ezhov V.F., Eliav E., Kaldor U. Calculation of the P,T-odd effects in ^{205}TlF

including electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 2002. **88**, N 7, 073001/1–4. [Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0108024].

[10] Titov A.V., Mosyagin N.S., Ezhov V.F. P, T-odd spin-rotational Hamiltonian for the YbF molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**, N 27, 5346–5349. [Preprint PNPI 2092 (Gatchina, 1995)].

[11] Kozlov M.G., Titov A.V., Mosyagin N.S., Souchko P.V. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the BaF molecule. *Phys. Rev. A*, 1997. **56**, N 5, R3326–3329.

[12] Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. Electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, 1998. **31**, N 19, L763–767.

[13] Isaev T.A., Petrov A.N., Mosyagin N.S., Titov A.V., Kozlov M.G., Eliav E., Kaldor U., DeMille D. Ab initio correlation calculation of the P,T-odd effects in low-lying states of ^{207}PbO. In preparation.

[14] Oganessian Y.T., Yeremin A.V., Popeko A.G., Bogomolov S.L., Buklanov G.V., Chelnokov M.L., Chepigin V.I., Gikal B.N., Gorshkov V.A., Gulbekian G.G., Itkis M.G., Kabachenko A.P., Lavrentev A.Y., Malyshev O.N., Rohac J., Sagaidak R.N., Hofmann S., Saro S., Giardina G., Morita K. Synthesis of nuclei of the superheavy element 114 in reactions induced by ^{48}Ca. *Nature*, 1999. **400**, 242–246.

[15] Powell K. Heavy elements: A very brief encounter. *Nature*, 2002. **418**, 815–816.

[16] Kaldor U., Eliav E. High-accuracy calculations for heavy and superheavy elements. *Adv. Quantum Chem.*, 1999. **31**, 313–336.

[17] Сумбаев О.И. Смещение рентгеновских K-линий при изменениях валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях. *УФН*, 1978. **124**, N 2, 281–306.

[18] Ионова Г.В., Першина В.Г., Спицын В.И. *Электронное строение актинидов* (Наука, Москва, 1986). 232 с.

[19] Petit L., Svane A., Temmerman W.M., Szotek Z. Valencies in actinides. *Solid State Comm.*, 2000. **116**, 379–383.

[20] Grant I.P. Relativistic atomic structure calculations. In S. Wilson, ed., *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, vol. 2 of *Methods in Computational Chemistry* (Plenum Press, New York and London, 1988), 1–71.

[21] Wilson S. Relativistic molecular structure calculations. In S. Wilson, ed., *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, vol. 2 of *Methods in Computational Chemistry* (Plenum Press, New York and London, 1988), 73–108.

[22] Kutzelnigg W. Perturbation theory of relativistic corrections. 2. Analysis and classification of known and other possible methods. *Z. Phys. D*, 1990. **15**, 27–50.

[23] Schwarz W.H.E. Fundamentals of relativistic effects in chemistry. In Z.B. Maksic, ed., *The Concept of the Chemical Bond*, vol. 2 (Springer-Verlag, Berlin, 1990), 593–643.

[24] Hess B.A., Marian C.M., Peyerimhoff S.D. Ab initio calculation of spin-orbit effects in molecules including electron correlation. In D.R. Yarkony, ed., *Modern Electronic Stucture Theory*, Adv. Series in Phys. Chem., v. 2 (World Scientific, Singapore, 1995), 152–278. [Part I].

[25] Лабзовский Л.Н. *Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения* (Наука - Физматлит, Москва, 1996). 304 с.

[26] Hess B.A., Marian C. Relativistic effects in the calculation of electronic energies. In P. Jensen, P.R. Bunker, eds., *Computational and Molecular Spectroscopy* (Wiley, Chichester, Sussex, 2000), 169–219.

[27] Kutzelnigg W. Basis set expansion of the Dirac operator without variational collapse. *Int. J. Quantum Chem.*, 1984. **25**, N 1, 107–129.

[28] Kutzelnigg W. Perturbation theory of relativistic corrections. 1. The non-relativistic limit of the Dirac equation and a direct perturbation expansion. *Z. Phys. D*, 1989. **11**, 15–28.

[29] Dyall K.G. All-electron molecular Dirac-Hartree-Fock calculations: Properties of the group IV monoxides GeO, SnO, and PbO. *J. Chem. Phys.*, 1993. **98**, N 3, 2191–2197.

[30] Malli G.L., Styszynski J. Ab initio all-electron Dirac-Fock-Breit calculations for UF_6. *J. Chem. Phys.*, 1996. **104**, N 3, 1012–1017.

[31] Ishikawa Y., Koc K. Relativistic many-body perturbation theory based on the no-pair Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian: Relativistic correlation energies for the noble-gas sequence through Rn (Z=86), the group-IIB atoms through Hg and the ions of Ne isoelectronic sequence. *Phys. Rev. A*, 1994. **50**, N 6, 4733–4742.

[32] Visscher L., Styszynski J., Nieuwpoort W.C. Relativistic and correlation effects on molecular properties. II. The hydrogen halides HF, HCl, HBr, HI, and HAt. *J. Chem. Phys.*, 1996. **105**, N 5, 1987–1994.

[33] De Jong W.A., Nieuwpoort W.C. Relativity and the chemistry of UF_6: A molecular Dirac-Hartree-Fock-CI study. *Int. J. Quantum Chem.*, 1996. **58**, N 2, 203–216.

[34] De Jong W.A., Visscher L., Nieuwpoort W.C. On the bonding and the electric field gradient of the uranyl ion. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999. **458**, 41–52.

[35] Eliav E., Kaldor U. The relativistic four-component coupled cluster method for molecules: spectroscopic constants of SnH_4. *Chem. Phys. Lett.*, 1996. **248**, 405–408.

[36] Eliav E., Kaldor U., Hess B.A. The relativistic Fock-space coupled-cluster method for molecules: CdH and its ions. *J. Chem. Phys.*, 1998. **108**, N 9, 3409–3415.

[37] Landau A., Eliav E., Kaldor U. Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method. *Adv. Quantum Chem.*, 2001. **39**, 171–188.

[38] Фок В.А., Веселов М.Г., Петрашень М.И. Неполное разделение переменных для двухвалентных атомов. *ЖЭТФ*, 1940. **10**, N 7, 723–739.

[39] Tupitsyn I.I. Relativistic valence-bond method with superposition of configurations for calculations of the electronic structure of diatomic molecules with heavy atoms. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2000. **74,** Suppl. 2, S304–311.

[40] Hellmann H. A new approximation method in the problem of many electrons. *J. Chem. Phys.*, 1935. **3**, N 1, 61–61. [Lett. to Editor].

[41] Hellmann H., Kassatotschkin W. Metallic binding according to the combined approximation procedure. *J. Chem. Phys.*, 1936. **4**, N 5, 324–325.

[42] Gombás P. Über die metallische bindung. *Z. Phys.*, 1935. **94**, 473–488.

[43] Gombás P. *Pseudopotentiale* (Springer-Verlag, Wien, 1967).

[44] Gropen O. The relativistic effective core potential method. In S. Wilson, ed., *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, vol. 2 of *Methods in Computational Chemistry* (Plenum Press, New York and London, 1988), 109–135.

[45] Ermler W.C., Ross R.B., Christiansen P.A. Spin-orbit coupling and other relativistic effects in atoms and molecules. *Adv. Quantum Chem.*, 1988. **19**, 139–182.

[46] Хейне Ф., Коэн М., Уэйр Д. *Теория псевдопотенциала* (Мир, Москва, 1973). 657 с.

[47] Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 1982. **26**, N 8, 4199–4228.

[48] Cohen M.L. Fifty years of pseudopotentials. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 1983. **17**, 583–595.

[49] Абаренков И.В., Антонова И.М. Волновые функции в кристалле и сохраняющий норму сепарабельный псевдопотенциал. В кн.: И.В. Абаренков, ред., Межвузовский сборник (Изд. С.-Петербургского ун-та, С.-Петербург, 1996), 42–83.

[50] Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B*, 1998. **58**, N 7, 3641–3662.

[51] Бете Г. *Теория ядерной материи* (Мир, Москва, 1974). 238 с.

[52] Goddard III W.A. New foundation for the use of pseudopotentials in metals. *Phys. Rev.*, 1968. **174**, N 3, 659–662.

[53] Phillips J.C., Kleinman L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 1959. **116**, N 2, 287–294.

[54] Abarenkov I.V., Heine V. The model potential for positive ions. *Philos. Mag.*, 1965. **12**, N 117, 529–537.

[55] Heine V., Abarenkov I.V. A new method for the electronic structure of metals. *Philos. Mag.*, 1964. **9**, N 99, 451–465.

[56] Durand P., Barthelat J.C. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor. Chim. Acta*, 1975. **38**, 283–302.

[57] Christiansen P.A., Lee Y.S., Pitzer K.S. Improved *ab initio* effective core potentials for molecular calculations. *J. Chem. Phys.*, 1979. **71**, N 11, 4445–4450.

[58] Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 1979. **43**, N 20, 1494–1497.

[59] Lee Y.S., Ermler W.C., Pitzer K.S. Ab initio effective core potentials including relativistic effects. I. Formalism and applications to the Xe and Au atoms. *J. Chem. Phys.*, 1977. **67**, N 12, 5861–5876.

[60] Ermler W.C., Lee Y.S., Pitzer K.S., Winter N.W. Ab initio effective core potentials including relativistic effects. II. Potential energy curves for Xe_2, Xe_2^+, and Xe_2^*. *J. Chem. Phys.*, 1978. **69**, N 3, 976–983.

[61] Hafner P., Schwarz W.H.E. Molecular spinors from the quasi-relativistic pseudopotential approach. *Chem. Phys. Lett.*, 1979. **65**, N 3, 537–541.

[62] Kuchle W., Dolg M., Stoll H., Preuss H. Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn. I. Parameter sets and atomic calculations. *Mol. Phys.*, 1991. **74**, N 6, 1245–1263.

[63] Dolg M., Stoll H., Preuss H. Ab initio pseudopotential study of YbH and YbF. *Chem. Phys.*, 1992. **165**, 21–30.

[64] Häussermann U., Dolg M., Stoll H., Preuss H., Schwerdtfeger P., Pitzer R.M. Accuracy of energy-adjusted quasirelativistic *ab initio* pseudopotentials. All-electron and pseudopotential benchmark calculations for Hg, HgH and their cations. *Mol. Phys.*, 1993. **78**, N 5, 1211–1224.

[65] Dolg M., Nicklass A., Stoll H. On the dipole moment of PbO. *J. Chem. Phys.*, 1993. **99**, N 5, 3614–3616.

[66] Fuentealba P., Szentpaly L.V., Stoll H., Fraschio F.K., Preuss H. Pseudopotential calculations including core-valence correlation: Alkali compounds. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1983. **93**, N 11, 213–219.

[67] Müller W., Flesch W.J., Meyer W. Treatment of intershell correlation effects in *ab initio* calculations by use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms. *J. Chem. Phys.*, 1984. **80**, N 7, 3297–3310.

[68] Müller W., Meyer W. Ground-state properties of alkali dimers and their cations (including the elements Li, Na and K) from *ab initio* calculations with effective core polarization potentials. *J. Chem. Phys.*, 1984. **80**, N 7, 3311–3320.

[69] Stoll H., Fuentealba P., Schwerdtfeger P., Flad J., von Szentpaly L., Preuss H. Cu and Ag as one-valence-electron atoms: CI results and quadrupole corrections for Cu_2, Ag_2, CuH, and AgH. *J. Chem. Phys.*, 1984. **81**, N 6, 2732–2736.

[70] Foucrault M., Millié P., Daudey J.P. Nonperturbative method for core-valence correlation in pseudopotential calculations: Application to the Rb_2 and Cs_2 molecules. *J. Chem. Phys.*, 1992. **96**, N 2, 1257–1264.

[71] Magnier S., Millié P., Dulieu O., Masnou-Seeuws F. Potential curves for the ground and excited states pn the Na_2 molecule up to the ($3p$+$5p$) dissociation limit: Results of two different effective potential calculations. *J. Chem. Phys.*, 1993. **98**, N 9, 7113–7125.

[72] Leininger T., Berning A., Nicklass A., Stoll H., Werner H.J., Flad H.J. Spin-orbit interaction in heavy group 13 atoms and TlAr. *Chem. Phys.*, 1997. **217**, N 1, 19–27.

[73] Bonifacic V., Huzinaga S. Atomic and molecular calculations with the model potential method. I. *J. Chem. Phys.*, 1974. **60**, N 7, 2779–2786.

[74] Gropen O., Huzinaga S., McLean A.D. Model potential SCF calculations on Cl_2, Br_2, and I_2. *J. Chem. Phys.*, 1980. **73**, N 1, 402–406.

[75] Sakai S., Huzinaga S. The use of model potentials in molecular calculations. I. *J. Chem. Phys.*, 1982. **76**, N 5, 2537–2551.

[76] Katsuki S., Huzinaga S. An effective Hamiltonian method for valence-electron molecular calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 1988. **152**, N 2,3, 203–206.

[77] Seijo L. Relativistic *ab initio* model potential calculations including spin-orbit effects through the Wood-Boring Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 1995. **102**, N 20, 8078–8088.

[78] Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 1985. **55**, N 22, 2471–2474.

[79] Laasonen K., Car R., Lee C., Vanderbilt D. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in *ab initio* molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 1991. **43**, N 8, 6796–6799.

[80] Hutter J., Tuckerman M., Parrinello M. Integrating the Car-Parrinello equations. III. Techniques for ultrasoft pseudopotentials. *J. Chem. Phys.*, 1995. **102**, N 2, 859–871.

[81] Titov A.V., Mitrushenkov A.O., Tupitsyn I.I. Effective core potential for pseudo-orbitals with nodes. *Chem. Phys. Lett.*, 1991. **185**, N 3,4, 330–334. [Preprint LNPI 1689 (Leningrad, 1991)].

[82] Mosyagin N.S., Titov A.V., Tulub A.V. Generalized-effective-core-potential method: Potentials for the atoms Xe, Pd and Ag. *Phys. Rev. A*, 1994. **50**, N 3, 2239–2248. [Preprint PNPI 1933 (Gatchina, 1993)].

[83] Tupitsyn I.I., Mosyagin N.S., Titov A.V. Generalized relativistic effective core potential. I. Numerical calculations for atoms Hg through Bi. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 15, 6548–6555. [Preprint PNPI 1954 (Gatchina, 1994)].

[84] Mosyagin N.S., Titov A.V., Latajka Z. Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn. *Int. J. Quantum Chem.*, 1997. **63**, N 6, 1107–1122. [Preprint PNPI 2050 (Gatchina, 1995)].

[85] Titov A.V., Mosyagin N.S. Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds. *Int. J. Quantum Chem.*, 1999. **71**, N 5, 359–401. [Preprint PNPI 2182 (Gatchina, 1997)].

[86] Титов А.В., Мосягин Н.С. Обобщенный релятивистский эффективный потенциал остова: Теория и расчеты. *Ж. Физ. Химии*, 2000. **74, Доп.2**, S376–387. [На англ.].

[87] Mosyagin N.S., Eliav E., Titov A.V., Kaldor U. Comparison of relativistic effective core potential and all-electron Dirac-Coulomb calculations of mercury transition energies by the relativistic coupled-cluster method. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 4, 667–676.

[88] Isaev T.A., Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Accuracy of RCC-SD and PT2/CI methods in all-electron and RECP calculations on Pb and Pb^{2+}. *J. Phys. B*, 2000. **33**, N 22, 5139–5149.

[89] Titov A.V., Mosyagin N.S., Alekseyev A.B., Buenker R.J. GRECP/MRD-CI calculations of spin-orbit splitting in ground state of Tl and of spectroscopic properties of TlH. *Int. J. Quantum Chem.*, 2001. **81**, N 6, 409–421. [Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0008155].

[90] Mosyagin N.S., Titov A.V., Eliav E., Kaldor U. Generalized relativistic effective core potential and relativistic coupled cluster calculation of the spectroscopic constants for the HgH molecule and its cation. *J. Chem. Phys.*, 2001. **115**, N 5, 2007–2013. [Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0101047].

[91] Titov A.V., Mosyagin N.S. Comments on "Effective Core Potentials" M.Dolg, "Modern methods and algorithms of quantum chemistry" (Ed. by J.Grotendorst, John von Neumann institute for computing, Jülich, NIC Series, vol.1, ISBN 3-00-005618-1, pp.479–508, 2000). Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0008160, 2000, 18 p.

[92] Titov A.V., Mosyagin N.S. Self-consistent relativistic effective core potentials for transition metal atoms: Cu, Ag, and Au. *Structural Chem.*, 1995. **6**, N 4/5, 317–321.

[93] Титов А.В. Эффективные потенциалы и обобщенная теорема Бриллюэна для электронных состояний молекул. *Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук* (Ленинградский государственный университет, Ленинград, 1986), 16 с.

[94] Kozlov M.G., Fomichev V.I., Dmitriev Y.Y., Labzovsky L.N., Titov A.V. Calculation of the P- and T-odd spin-rotational Hamiltonian of the PbF molecule. *J. Phys. B*, 1987. **20**, N 19, 4939–4948. [Preprint LNPI 1228 (Leningrad, 1986)].

[95] Dmitriev Y.Y., Khait Y.G., Kozlov M.G., Labzovsky L.N., Mitrushenkov A.O., Shtoff A.V., Titov A.V. Calculation of the spin-rotational hamiltonian including P- and P,T-odd weak interaction terms for the HgF and PbF molecules. *Phys. Lett. A*, 1992. **167**, N 3, 280–286. [Preprint LNPI 1686 (Leningrad, 1991)].

[96] Titov A.V. A two-step method of calculation of the electronic structure of molecules with heavy atoms: Theoretical aspect. *Int. J. Quantum Chem.*, 1996. **57**, N 3, 453–463.

[97] Brown G.E., Ravenhall D.G. On the interaction of two electrons. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 1951. **208**, 552–559.

[98] Lee Y.S., McLean A.D. Relativistic effects on R_e and D_e in AgH and AuH from all-electron Dirac-Hartree-Fock calculations. *J. Chem. Phys.*, 1982. **76**, N 1, 735–736.

[99] Schwarz W.H.E., Wallmeier H. Basis set expansions of relativistic molecular wave equations. *Mol. Phys.*, 1982. **46**, N 5, 1045–1061.

[100] Schwarz W.H.E., Wechsel-Trakowski E. The two problems connected with Dirac-Breit-Roothaan calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 1982. **85**, N 1, 94–97.

[101] Dyall K.G., Grant I.P., Wilson S. The Dirac equation in the algebraic approximation: II. Extended basis set calculations for hydrogenic atoms. *J. Phys. B*, 1984. **17**, N 7, 1201–1209.

[102] Mittleman M.H. Structure of heavy atoms: three-body potentials. *Phys. Rev. A*, 1971. **4**, N 3, 893–900.

[103] Sucher J. Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms. *Phys. Rev. A*, 1980. **22**, N 2, 348–362.

[104] van Lenthe E., Baerends E.J., Snijders J.G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, 1993. **99**, N 6, 4597–4610.

[105] Löwdin P.O. Studies in perturbation theory. Part VIII. Separation of Dirac equation and study of the spin-orbit coupling and Fermi contact terms. *J. Mol. Spectrosc.*, 1964. **14**, N 2, 131–144.

[106] Cowan R.D., Griffin D.C. Approximate relativistic corrections to atomic radial wave functions. *J. Opt. Soc. Am.*, 1976. **66**, N 10, 1010–1014.

[107] Wood J.H., Boring A.M. Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems. *Phys. Rev. B*, 1978. **18**, N 6, 2701–2711.

[108] Barthelat J.C., Pelissier M., Durand P. Analytical relativistic self-consistent-field calculations for atoms. *Phys. Rev. A*, 1980. **21**, N 6, 1773–1785.

[109] Foldy L., Wouthuysen S. On the Dirac theory of spin 1/2 particle and its non-relativistic limit. *Phys. Rev.*, 1950. **78**, N 1, 29–36.

[110] Rutkowski A. Relativistic perturbation theory: III. A new perturbation approach to the two-electron Dirac-Coulomb equation. *J. Phys. B*, 1986. **19**, 3443–3455.

[111] Douglas M., Kroll N.M. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys.*, 1974. **82**, 89–155.

[112] Hess B.A. Applicability of the no-pair equation with free-particle projection operators to atomic and molecular structure calculations. *Phys. Rev. A*, 1985. **32**, N 2, 756–763.

[113] Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 1982. **48**, N 20, 1425–1428.

[114] Blöchl P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 1990. **41**, N 8, 5414–5416.

[115] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 1990. **41**, N 11, 7892–7895.

[116] Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. *Phys. Rev. B*, 1991. **43**, N 11, 8861–8869.

[117] Laasonen K., Pasquarello A., Car R., Lee C., Vanderbilt D. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 1993. **47**, N 16, 10142–10153.

[118] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999. **59**, N 3, 1758–1775.

[119] Pickard C.J., Winkler B., Chen R.K., Payne M.C., Lee M.H., Lin J.S., White J.A., Milman V., Vanderbilt D. Structural properties of lanthanide and actinide compounds within the plane wave pseudopotential approach. *Phys. Rev. Lett.*, 2000. **85**, 5122–5125.

[120] Theurich G., Hill N.A. Self-consistent treatment of spin-orbit coupling in solids using relativistic fully separable *ab initio* pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 2001. **64**, 073106, 1–4.

[121] Abarenkov I.V., Tupitsyn I.I. A new separable potential operator for representing a chemical bond and other applications. *J. Chem. Phys.*, 2001. **115**, N 4, 1650–1660.

[122] Titov A.V., Mosyagin N.S., Isaev T.A., Petrov A.N. Accuracy and efficiency of modern methods for electronic structure calculation on heavy- and superheavy-element compounds. Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0209035, 2002, 19 p.; accepted in Physics of Atomic Nuclei [Yadernaya Fizika, Russia].

[123] Raffenetti R.C. General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation. *J. Chem. Phys.*, 1973. **58**, N 10, 4452–4458.

[124] Dunning, Jr T.H., Hay P.J. Gaussian basis sets for molecular calculations. In H.F. Schaefer III, ed., *Methods of Electronic Stucture Theory*, vol. 3 of *Modern Theoretical Chemistry* (Plenum Press, New York, 1977), 1–27.

[125] Helgaker T., Taylor P.R. Gaussian basis sets and molecular integrals. In D.R. Yarkony, ed., *Modern Electronic Stucture Theory*, vol. 2 of *Adv. Series in Phys. Chem.* (World Scientific, Singapore, 1995), 725–856. [Part II].

[126] Almlöf J., Taylor P.R. General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 1987. **86**, N 7, 4070–4077.

[127] Dunning, Jr T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 1989. **90**, N 2, 1007–1023.

[128] Silver D.M., Wilson S., Nieuwpoort W.C. Universal basis sets and transferability of integrals. *Int. J. Quantum Chem.*, 1978. **14**, 635–639.

[129] Reeves C.M. Use of gaussian functions in the calculation of wavefunctions for small molecules. I. Preliminary investigations. *J. Chem. Phys.*, 1963. **39**, N 1, 1–10.

[130] Huzinaga S., Klobukowski M., Tatewaki H. *Can. J. Chem.*, 1985. **47**, N 1, 1812. (Цитируется в ссылке [125]).

[131] Huzinaga S., Klobukowski M. Well-tempeted Gaussian basis set for the calculations of matrix Hartree-Fock wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 1993. **47**, N 1, 143–146.

[132] Gutowski M., van Lenthe J.H., Verbeek J., van Duijneveldt F.B., Chałasiński G. The basis set superposition error in correlated electronic structure calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 1986. **124**, N 4, 370–375.

[133] Liu B., McLean A.D. The interacting correlated fragments model for weak interactions, basis set superposition error, and the helium dimer potential. *J. Chem. Phys.*, 1989. **91**, N 4, 2348–2359.

[134] Titov A.V. Variational principle for transition matrix. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993. **45**, N 1, 71–85. [Preprint LNPI 1703 (Leningrad, 1991)].

[135] Mosyagin N.S., Titov A.V., Buenker R.J., Liebermann H.P., Alekseyev A.B. GRECP/MRD-CI calculations on the Hg atom and HgH molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002. **88**, N 5, 681–686. [Eprint http://preprint.chemweb.com/physchem/0112005].

[136] Ilyabaev E., Kaldor U. Relativistic coupled-cluster calculations for closed-shell atoms. *Chem. Phys. Lett.*, 1992. **194**, 95–98.

[137] Ilyabaev E., Kaldor U. The relativistic open shell coupled cluster method: Direct calculation of excitation energies in the Ne atom. *J. Chem. Phys.*, 1992. **97**, N 11, 8455–8458.

[138] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation. *Theor. Chim. Acta*, 1974. **35**, 33–58.

[139] Roos B.O., ed. *Lecture Notes in Quantum Chemistry II: European Summer School in Quantum Chemistry*, vol. 64 of *Lecture Notes in Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).

[140] Dzuba V.A., Flambaum V.V., Kozlov M.G. Calculation of energy levels for atoms with several valence electrons. *JETP Lett.*, 1996. **63**, N 11, 882–887.

[141] Bartlett R.J. Coupled-cluster theory: An overview of recent developments. In D.R. Yarkony, ed., *Modern Electronic Stucture Theory*, vol. 2 of *Adv. Series in Phys. Chem.* (World Scientific, Singapore, 1995), 1047–1131. [Part II].

[142] Szalay P.G., Nooijen M., Bartlett R.J. Alternative ansätze in single reference coupled-cluster theory. III. A critical analysis of different methods. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 1, 281–298.

[143] Szalay P.G., Bartlett R.J. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis. *J. Chem. Phys.*, 1995. **103**, N 9, 3600–3612.

[144] Isaev T.A., Mosyagin N.S., Titov A.V., Alekseyev A.B., Buenker R.J. GRECP/5e-MRD-CI calculation of the electronic structure of PbH. *Int. J. Quantum Chem.*, 2002. **88**, N 5, 687–690. [Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0108021].

[145] Buenker R.J., Peyerimhoff S., Liebermann H.P., Hirsch G., Alekseyev A.B. "MRDCI", 1974–2000. Quantum-chemical program package for MultiReference single- and Double-excitation Table CI calculations of molecules with RECPs.

[146] Kozlov M.G., Porsev S.G., Johnson W.R. Parity non-conservation in thallium. *Phys. Rev. A*, 2001. **64**, 052107/1–7. [E-print: physics/0105090].

[147] Mosyagin N.S., Kozlov M.G., Titov A.V. All-electron Dirac-Coulomb and RECP calculations of excitation energies for mercury with combined CI/MBPT2 method. Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9804013, 1998, 14 p.

[148] Paldus J. Coupled cluster theory. In S. Wilson, G.H.F. Diercksen, eds., *Methods in Computational Molecular Physics* (Plenum Press, New York, 1992), 99–194. [NATO ASI].

[149] Lindgren I., Morrison J. *Atomic many-body theory*, vol. 13 of *Springer Series in Chemistry Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1986). [Second edition], 466 p.

[150] Mosyagin N.S., Eliav E., Kaldor U. Convergence improvement for coupled cluster calculations. *J. Phys. B*, 2001. **34**, N 3, 339–343. [Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/0009060].

[151] Мосягин Н.С. Развитие метода релятивистского эффективного потенциала остова. *Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук* (Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова РАН, С.-Петербург, 1996), 22 с.

[152] Kahn L.R., Baybutt P., Truhlar D.G. *Ab initio* effective core potentials: Reduction of all-electron molecular structure calculations to calculations involving only valence electrons. *J. Chem. Phys.*, 1976. **65**, N 10, 3826–3853.

[153] Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 1985. **82**, N 1, 270–283.

[154] Mosyagin N.S., Titov A.V. Comment on “Accurate relativistic effective potentials for the sixth-row main group elements” [J.Chem.Phys., v.107, 9975 (1997)]. Eprint http://xxx.lanl.gov/abs/physics/9808006, 1998, 4 p.

[155] Тупицын И.И., Дейнека Г.Б., Братцев В.Ф. “HFD”, 1977–2002. Пакет программ для конечно-разностных (численных) атомных четырехкомпонентных расчетов методом Дирака-Хартри-Фока.

[156] Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тупицын И.И. Применение метода Хартри-Фока к расчету релятивистских атомных волновых функций. *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.*, 1977. **41**, N 12, 2655–2664.

[157] Тупицын И.И., Мосягин Н.С. “GRECP/HFJ”, 1977–2002. Пакет программ для конечно-разностных (численных) атомных двухкомпонентных ОРЭПО расчетов методом Хартри-Фока в схеме jj–связи.

[158] Kaldor U., Eliav E., Landau A. "RCCSD", 1993–2002. Program package for atomic and molecular calculations by the nonrelativistic Fock-space Coupled-Cluster method accounting for single and double cluster amplitudes.

[159] Kaldor U. Relativistic coupled cluster: Method and applications. In R.J. Bartlett, ed., *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods* (World Scientific, Singapore, 1997), 125–153.

[160] Ross R.B., Powers J.M., Atashroo T., Ermler W.C., LaJohn L.A., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. IV. Cs through Rn. *J. Chem. Phys.*, 1990. **93**, N 9, 6654–6670.

[161] Wildman S.A., DiLabio G.A., Christiansen P.A. Accurate relativistic effective potentials for the sixth-row main group elements. *J. Chem. Phys.*, 1997. **107**, N 23, 9975–9979.

[162] Титов А.В., Петров А.Н., Панин А.И., Хайт Ю.Г. "MOLGEP", 1983–1999. Пакет программ для расчета молекулярных матричных элементов с обобщенным РЭПО.

[163] Kaldor U., Eliav E., Landau A. "CCSDT", 1971–2002. Program package for calculation of atoms and molecules by the nonrelativistic Fock-space Coupled-Cluster method accounting for up to triple cluster amplitudes.

[164] Huber K.P., Herzberg G. *Constants of Diatomic Molecules*, vol. IV of *Molecular spectra and Molecular structure* (Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979). [http://webbook.nist.gov].

[165] Alekseyev A.B., Liebermann H.P., Buenker R.J., Hirsch G. Spin-orbit configuration interaction study of potential energy curves and transition probabilities of the mercury hydride molecule and tests of relativistic effective core potentials for Hg, Hg^+, and Hg^{2+}. *J. Chem. Phys.*, 1996. **104**, N 12, 4672–4684.

[166] Balasubramanian K. Spectroscopic properties and potential energy curves for heavy *p*-block diatomic hydrides, halides, and chalconides. *Chem. Rev.*, 1989. **89**, N 8, 1801–1840.

[167] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. Energy extrapolation in CI calculations. *Theor. Chim. Acta*, 1975. **39**, 217–228.

[168] Buenker R.J., Peyerimhoff S.D., Butscher W. Applicability of the multi-reference double-excitation (MRD-CI) method to the calculation of electronic wavefunctions and comparison with related techniques. *Mol. Phys.*, 1978. **35**, 771–791.

[169] Alekseyev A.B., Buenker R.J., Liebermann H.P., Hirsch G. Spin-orbit configuration interaction study of the potential energy curves and radiative lifetimes of the low-lying states of bismuth hydride. *J. Chem. Phys.*, 1994. **100**, N 4, 2989–3001.

[170] Rakowitz F., Marian C.M. The fine-structure splitting of the thallium atomic ground state: LS-versus jj-coupling. *Chem. Phys. Lett.*, 1996. **257**, 105–110.

[171] Wahlgren U., Sjøvoll M., Fagerli H., Gropen O., Schimmelpfennig B. Ab initio calculations of the $^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ splitting in the thallium atom. *Theor. Chim. Acta*, 1997. **97**, 324–330.

[172] Eliav E., Kaldor U., Ishikawa Y., Seth M., Pyykkö P. Calculated energy levels of thallium and eka-thallium (element 113). *Phys. Rev. A*, 1996. **53**, N 6, 3926–3933.

[173] Dzuba V.A., Flambaum V.V., Kozlov M.G. Combination of the many body perturbation theory with configuration interaction method. *Phys. Rev. A*, 1996. **54**, 3948–3959.

[174] Moore C.E. *Atomic Energy Levels*, vol. 1-3 (Natl. Bur. Stand. (US), Circ. No. 467, Washington, 1958).

[175] Rakowitz F., Marian C.M. An extrapolation scheme for spin-orbit configuration interaction energies applied to the ground and excited electronic states of thallium hydride. *Chem. Phys.*, 1997. **225**, 223–238.

[176] DiLabio G.A., Christiansen P.A. Separability of spin-orbit and correlation energies for the sixth-row main group hydride ground states. *J. Chem. Phys.*, 1998. **108**, N 18, 7527–7533.

[177] Lee H.S., Han Y.K., Kim M.C., Bae C., Lee Y.S. Spin-orbit effects calculated by two-component coupled-cluster methods: Test calculations on AuH, Au_2, TlH and Tl_2. *Chem. Phys. Lett.*, 1998. **293**, 97–102.

[178] Han Y.K., Bae C.B., Son S.K., Lee Y.S. Spin-orbit effects on the transactinide *p*-block element monohydrides MH (M=element 113–118). *J. Chem. Phys.*, 2000. **112**, N 6, 2684–2691.

[179] Grundström B., Valberg P. Das bandenspektrum des thalliumhydrids. I. *Z. Physik*, 1938. **108**, 326–337.

[180] Urban M., Černušák I., Kellö V., Noga J. Electron correlation in molecules. In S. Wilson, ed., *Electron Correlation in Atoms and Molecules*, vol. 1 of *Methods in Computational Chemistry* (Plenum Press, New York and London, 1987), 117–250.

[181] Nash C.S., Bursten B.E., Ermler W.C. Ab initio relativistic potentials with spin-orbit operators. VII. Am through element 118. *J. Chem. Phys.*, 1997. **106**, N 12, 5133–5142. [Erratum: JCP 111 (1999) 2347].

[182] Pacios L.F., Olcina V.B. Modified Ar core ab initio relativistic effective potentials for transition metals Sc through Cu. *J. Chem. Phys.*, 1991. **95**, N 1, 441–450.

[183] Братцев В.Ф. Решение уравнений самосогласованного поля для атомов на БЭСМ–2М. *Вестн. Лен. Унив., сер. физ. и хим.*, 1964. **10**, N 2, 24–30.

[184] Ermler W.C., Ross R.B., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. VI. Fr through Pu. *Int. J. Quantum Chem.*, 1991. **40**, N 5, 829–846.

[185] Kuchle W., Dolg M., Stoll H., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide. *J. Chem. Phys.*, 1994. **100**, N 10, 7535–7542.

[186] Desclaux J.P., Pyykkö P. Dirac-Fock one-centre calculations. The molecules CuH, AgH and AuH including p-type symmetry functions. *Chem. Phys. Lett.*, 1976. **39**, N 2, 300–303.

[187] Pyykkö P., Desclaux J.P. Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chem. Res.*, 1979. **12**, N 8, 276–281.

[188] Titov A.V. A restoration of wave function in core region of a molecule. In *Theses of reports of the 4th European Conference on Atomic and Molecular Physics* (Riga, Latvia, 1992), 299–299.

[189] Макаревич Р.А. Развитие нового метода расчета электронной структуры тяжелого атома-в-молекуле. *Магистерская диссертация* (С.-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, 1995), 43 с.

[190] Mohanty A.K., Clementi E. Dirac-Fock self-consistent field calculations for closed-shell molecules with kinetic balance and finite nuclear size. In E. Clementi, ed., *MOTECC-90* (ESCOM, Leiden, 1990), 693–730.

[191] Lindgren I. Effective operators in the atomic hyperfine interaction. *Rep. Prog. Phys.*, 1984. **47**, 345–398.

[192] Titov A.V. Matrix elements of the $U(2n)$ generators in the spin-orbit basis. *Int. J. Quantum Chem.*, 1992. **42**, N 6, 1711–1716. [Preprint LNPI 1688 (Leningrad, 1991)].

[193] Kozlov M.G. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *J. Phys. B*, 1997. **30**, L607–612. [E-print: physics/9705042].

[194] Olsen J., Roos B.O. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *J. Chem. Phys.*, 1988. **89**, N 4, 2185–2192.

[195] Andersson K., Blomberg M.R.A., Fülscher M.P., Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.A., P Neogrády J.O., Roos B.O., Sadlej A.J., Schütz M., Seijo L., Serrano-Andrés L., Siegbahn P.E.M., Widmark P.O. “MOLCAS”, version 4.1, 1999. Quantum-chemical program package.

[196] Knight, Jr. L.B., Weltner, Jr. W. On the spin-doubling constant, γ, and g tensor in $^2\Sigma$ molecules. *J. Chem. Phys.*, 1970. **53**, N 10, L4111–4112.

[197] Quiney H.M., Skaane H., Grant I.P. Hyperfine and P,T-odd effects in YbF $^2\Sigma$. *J. Phys. B*, 1998. **31**, L85–95.

[198] Sauer B.E., Wang J., Hinds E.A. Anomalous spin-rotation coupling in the $\mathbf{X^2}\Sigma^+$ state of YbF. *Phys. Rev. Lett.*, 1995. **74**, N 9, 1554–1557.

[199] Sauer B.E., Wang J., Hinds E.A. Laser-rf double resonance spectroscopy of ^{174}YbF in the X $^2\Sigma^+$ state: Spin-rotation, hyperfine interactions, and the electric dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 1996. **105**, N 17, 7412–7420.

[200] Parpia F. *Ab initio* calculation of the enhancement of the EDM of an electron in the YbF. *J. Phys. B*, 1998. **31**, 1409–1430.

[201] Hinds E.A., Sandars P.G.H. Electric dipole hyperfine structure of TlF. *Phys. Rev. A*, 1980. **21**, N 2, 471–479.

[202] Schiff L.I. Measurability of nuclear electric dipole moments. *Phys. Rev.*, 1963. **132**, N 5, 2194–2200.

[203] Parpia F.A. Electric-dipole hyperfine matrix elements of the ground state of the TlF molecule in the Dirac-Fock approximation. *J. Phys. B*, 1997. **30**, 3983–4001.

[204] Laerdahl J.K., Saue T., Faegri, Jr K., Quiney H.M. Ab initio study of PT-odd interactions in thallium fluoride. *Phys. Rev. Lett.*, 1997. **79**, N 9, 1642–1645.

[205] Quiney H.M., Laerdahl J.K., Faegri, Jr K., Saue T. Ab initio Dirac-Hartree-Fock calculations of chemical properties and PT-odd effects in thallium fluoride. *Phys. Rev. A*, 1998. **57**, N 2, 920–944.

[206] Johnson W.R., Soff G. Lamb shift in H-like atoms. *At. Data Nucl. Data Tables*, 1985. **33**, N 3, 406–446.

[207] Fricke G., Bernhardt C., Heilig K., Schaller L.A., Schellenberg L., Shera E.B., Dejager C.W. Nuclear ground state charge radii from

electromagnenic interactions. *At. Data Nucl. Data Tables*, 1995. **60**, N 2, 177–285.

[208] Visscher L. On the construction of double group molecular symmetry functions. *Chem. Phys. Lett.*, 1996. **253**, 20–26.

[209] Kunik D., Kaldor U. Hyperfine pressure shift of hydrogen in helium. *J. Chem. Phys.*, 1971. **55**, 4127–4131.

[210] Monkhorst H.J. Calculation of properties with the coupled-cluster method. *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.*, 1977. **11**, 421–432.

[211] Coveney P.V., Sandars P.G.H. Parity- and time-violating interactions in thallium fluoride. *J. Phys. B*, 1983. **16**, N 20, 3727–3740.

[212] Knight L.B., Easley W.C., Weltner W. Hyperfine interaction and chemical bonding in MgF, CaF, SrF, and BaF molecules. *J. Chem. Phys.*, 1971. **54**, N 1, 322–329.

[213] Козлов М.Г. Полуэмпирический расчет Р- и Р,Т-нечетных эффектов в двухатомных молекулах. *ЖЭТФ*, 1985. **89**, 1933–1940.

[214] Ryzlewicz C., Schütze-Pahlmann H.U., Hoeft J., Törring T. Rotational spectrum and hyperfine structure of the $^2\Sigma$ radicals BaF and BaCl. *Chem. Phys.*, 1982. **71**, 389–399.

[215] Kozlov M.G., Ezhov V.F. Enhancement of the electric dipole moment of the electron in the YbF molecule. *Phys. Rev. A*, 1994. **49**, N 6, 4502–4506.